



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Aplicación de plasma atmosférico para la mejora de la adhesión de piezas impresas en 3D

Autor/es

IGNACIO MURO FRAGUAS

Director/es

FERNANDO ALBA ELÍAS y ANA GONZÁLEZ MARCOS ,

Facultad

Escuela de Máster y Doctorado de la Universidad de La Rioja

Titulación

Máster Universitario en Ingeniería Industrial

Departamento

INGENIERÍA MECÁNICA

Curso académico

2017-18



***Aplicación de plasma atmosférico para la mejora de la adhesión de piezas
impresas en 3D***, de IGNACIO MURO FRAGUAS

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative
Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los
titulares del copyright.

© El autor, 2018

© Universidad de La Rioja, 2018

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es

Trabajo de Fin de Máster

Aplicación de plasma atmosférico para la mejora de la adhesión de piezas impresas en 3D

Autor:

Ignacio Muro Fraguas

Tutor/es: Fernando Alba Elías y Ana González Marcos

MÁSTER:

Máster en Ingeniería Industrial (852M)

Escuela de Máster y Doctorado



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

AÑO ACADÉMICO: 2017/2018

RESUMEN

En el presente trabajo se persigue mejorar la adhesión de una pieza fabricada mediante impresión 3D; gracias a la previa aplicación de un tratamiento de plasma atmosférico. Como material de impresión se emplea polioximetileno (POM). Se trata de un termoplástico semicristalino con buenas propiedades mecánicas pero que actualmente está en desuso debido a las dificultades que presenta la adhesión de la primera capa impresa sobre la cama soporte, así como los cambios dimensionales sufridos por las piezas impresas en POM debido a la contracción térmica durante el enfriamiento desigual (comúnmente conocido como warping).

Con el fin de probar la metodología propuesta, se ha elegido una probeta con la geometría de un engranaje, ya que supone un reto debido a la estrechez de los dientes que hacen que esta geometría sea complicada de imprimir. La terminación afilada de los dientes crea un punto de concentración de estrés térmico que promovería el warping.

Para la aplicación de los diferentes tratamientos superficiales se ha empleado el equipo APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet) de la Universidad de La Rioja. En los diferentes tratamientos estudiados se modifica el número de pasadas de la pistola de plasma, la velocidad de la misma, el flujo de gas y la potencia del plasma. Todos los tratamientos son realizados con las mismas condiciones ambientales (humedad y temperatura).

Tras realizar un ensayo de tracción, se verifica que determinadas configuraciones de plasma mejoran la adhesión de la primera capa de POM (alcanzando en determinadas configuraciones de plasma mejoras del 45% respecto a la impresión 3D convencional).

Para tratar de explicar las modificaciones superficiales que provoca el plasma sobre la placa base de policarbonato (PC) se realizan una serie de ensayos físicos (SEM, AFM), químicos (XPS) y funcionales (WCA y estudio térmico). Se observa que el plasma dota a la superficie de un mayor grado de oxidación y de mayor humectabilidad (obteniendo una superficie más hidrófila). Sin embargo, tratamientos demasiado agresivos provocan la aparición de grietas en la placa de PC, lo que conlleva a una disminución de la adhesión.

In this work the adhesion of a piece manufactured by 3D printing is improved; thanks to the previous application of atmospheric plasma treatment.

Polyoxymethylene (POM) is used as printing material. It is a semicrystalline thermoplastic with good mechanical properties but is currently in disuse due to the difficulties for the adhesion of the first layer, as well as the dimensional changes suffered by the pieces printed in POM due to the thermal contraction during unequal cooling (commonly known as warping).

In order to test the proposed methodology, a specimen with the geometry of a gear has been chosen. It is a challenge due to the narrowness of the teeth that make this geometry difficult to print.

The sharp finish of the teeth creates a point of concentration of thermal stress that would promote warping.

For the application of the different surface treatments, the APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet) equipment of the University of La Rioja has been used.

In the different treatments studied, the number of plasma passes, speed, gas flow and plasma power are modified.

All treatments are performed with the same environmental conditions (humidity and temperature).

After performing a tensile test, it is verified that certain plasma configurations improve the adhesion of the first layer of POM (achieving in certain configurations of plasma improvements of 45% compared to conventional 3D printing).

To try to explain the superficial modifications that the plasma causes on the polycarbonate (PC), a series of physical (SEM, AFM), chemical (XPS) and functional (WCA and thermal study) test are performed.

It is observed that the plasma gives the surface a greater degree of oxidation and greater wettability (obtaining a more hydrophilic surface). However, too aggressive treatments cause the appearance of cracks in the PC, resulting in a decrease in adhesion.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Impresión 3D	1
1.2	Plasma	4
1.2.1	<i>Tipos de plasma.....</i>	6
1.2.2	<i>Sistemas de generación de plasma frío a presión atmosférica (APCP)</i>	7
1.2.3	<i>Modificación superficial con plasma atmosférico</i>	9
1.2.4	<i>Campos de aplicación del plasma</i>	10
2	OBJETIVOS.....	12
3	METODOLOGÍA	13
4	DESARROLLO DEL TRABAJO	16
4.1	Materiales soporte Impresión 3D.....	16
4.2	Aplicación de plasma atmosférico	16
4.3	Impresión de las probetas.....	17
4.4	Ensayo de tracción	21
4.5	Espectroscopía Electrónica de Rayos X (XPS)	22
4.6	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	23
4.7	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	24
4.8	Deformación y distribución de la temperatura tras el tratamiento de plasma	25
4.9	Ángulo de Contacto (WCA).....	26
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
5.1	Resultados Espectroscopía Electrónica de Rayos X (XPS)	30
5.2	Resultados Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	35
5.3	Resultados microscopía de fuerza atómica (AFM)	36
5.4	Resultados deformación y distribución de temperatura tras el tratamiento de plasma	38
5.5	Resultados Ángulo de Contacto (WCA)	43
6	CONCLUSIONES.....	48
7	TRABAJOS FUTUROS.....	49
8	REFERENCIAS.....	52



Índice de Figuras

Figura 1: Distribución de las moléculas en los distintos estados de la materia [FUENTE: Amazing Science Wiki]	5
Figura 2: Distintos tipos de plasmas, clasificados por los valores de dos de sus magnitudes más características: número de electrones por centímetro cúbico y temperatura electrónica media. [FUENTE: http://www.areaciencias.com/fisica/plasma.html]	7
Figura 3: Esquema de Plasma APCP Corona. [FUENTE: Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío; Tesis Doctoral Rodolfo Múgica]	8
Figura 4: Esquema de Plasma APCP DBD. [FUENTE: Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío; Tesis Doctoral Rodolfo Múgica]	8
Figura 5: Esquemas de Plasma APCP RF. [FUENTE: Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío; Tesis Doctoral Rodolfo Múgica]	9
Figura 6: Equipo de Plasma-polimerización de la Universidad de La Rioja	13
Figura 7: Diagrama de Flujo	15
Figura 8: Soporte Base (placa de PC y placa de Acero)	16
Figura 9: Impresora UltimaKer 2+	18
Figura 10: Warping producido	18
Figura 11: Temperatura media (°C) registrada en la base de la impresora al inicio de la impresión	19
Figura 12: Geometría impresa (doly)	20
Figura 13: Prensa TRIAX-50	21
Figura 14: Secuencia de realización de los ensayos de promoción de la adhesión: (a) Aplicación del tratamiento con plasma frío, (b) Aplicación de adhesión en roll-on (DIMAFOX), (c) impresión de la probeta (2 por cada placa de PC tratada) y (d) ensayo de tracción	22
Figura 15: Espectrómetro Kratos AXIS Supra	23
Figura 16: Microscopio SEM HITACHI S-2400	24
Figura 17: Microscopio de fuerza atómica Veeco Multimode AFM with Nanoscope V Controler.	25
Figura 18: Clasificación de los materiales en función de su WCA [FUENTE: http://atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/]	27
Figura 19: Método de la gota sésil	27
Figura 20: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación de la velocidad	28
Figura 21: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación del flujo de gas	29
Figura 22: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación de la potencia	29
Figura 23: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación en el número de pasadas	30
Figura 24: Espectros del C1s de las muestras consideradas	32
Figura 25: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación en la velocidad	33
Figura 26: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación en el flujo	34
Figura 27: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación de la potencia	34
Figura 28: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación en el número de pasadas	35
Figura 29: Imágenes SEM	36
Figura 30: Comparativa imágenes AFM y SEM	37

<i>Figura 31: Distribución de temperaturas tras aplicación de plasma de aire</i>	<i>39</i>
<i>Figura 32: Deformación placas PC tras ensayo de adhesión</i>	<i>40</i>
<i>Figura 33: Distribución de deformación para tratamientos de plasma con modificación de la velocidad. 41</i>	
<i>Figura 34: Distribución de deformación para tratamientos de plasma con modificación del flujo..... 41</i>	
<i>Figura 35: Distribución de deformación para tratamientos de plasma con modificación del número de pasadas</i>	<i>42</i>
<i>Figura 36: WCA de las muestras analizadas..... 44</i>	
<i>Figura 37: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación en la velocidad</i>	<i>45</i>
<i>Figura 38: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación del flujo de gas</i>	<i>46</i>
<i>Figura 39: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación de la potencia..... 47</i>	
<i>Figura 40: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación del número de pasadas</i>	<i>47</i>
<i>Figura 41: Distribución de temperaturas tras aplicación de plasma de argón..... 50</i>	
<i>Figura 42: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma de argón con modificación en la velocidad..... 51</i>	

Índice de Tablas

<i>Tabla 1: Propiedades del POM, Nylon 6 y ABS</i>	<i>2</i>
<i>Tabla 2: Designación de muestras de acuerdo con los parámetros del tratamiento de plasma</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 3: Temperatura (°C) y humedad (%) en el recinto de la impresora</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 4: Componentes químicos identificados, posiciones de los picos y referencias bibliográficas.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 5: Porcentaje de los distintos grupos basados en oxígeno</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 6: Deformación media y desviación estándar (mm)</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 7: WCA medio y desviación estándar de las muestras analizadas</i>	<i>45</i>



ABREVIATURAS

POM: Polioximetileno

PC: Policarbonato

PLA: Poliláctico

ABS: Acrilonitrilo Butadieno Estireno

APCP: Atmospheric Pressure Cold Plasma.

APPJ: Atmospheric Pressure Plasma Jet.

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscopía de Fuerza Atómica).

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido).

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X).

WCA: Water Contact Angle (Ángulo de contacto)

DBD: Dielectric Barrier Discharge.

RF: Radio Frequency Discharge.

VOCs: Compuestos Orgánicos Volátiles

Slm: Standard Liter Minute (litros por minuto estándar)



1 INTRODUCCIÓN

1.1 Impresión 3D

La impresión 3D consiste en la fabricación de objetos tridimensionales a partir de un modelo digital. Se trata de una técnica de fabricación de piezas relativamente reciente. Se inició en la década de los 80 con máquinas comerciales de elevado coste, pero en la última década ha tenido una evolución muy dinámica gracias a la proliferación de impresoras 3D domésticas.

Los materiales más empleados son el ácido poliláctico (PLA), de origen vegetal, y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), derivado del petróleo. Cuando se pretende mejorar las capacidades mecánicas de las piezas impresas se emplean materiales como el POM (Polioximetileno) o acetal. El polioximetileno (POM), también conocido como acetal, poliacetal y poliformaldehído, es un termoplástico semicristalino considerado un material de ingeniería.

El POM posee características que lo hacen competitivo frente a diferentes materiales plásticos (como el nylon) y metálicos debido a su peso ligero, baja fricción, baja higroscopicidad, excelente resistencia al desgaste, excelente estabilidad dimensional, alta resistencia a la tracción y al impacto, rigidez, resistencia a la fatiga y amplio rango de temperatura de servicio [1]. Además de sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, también es químicamente resistente a la mayoría de los solventes, químicos y combustibles a temperatura ambiente [2]. Aunque en muchos aspectos el POM es similar al nylon, se le considera superior en resistencia a la fluencia, resistencia a la fatiga, rigidez e higroscopía. Algunas propiedades físicas, mecánicas y térmicas del POM (en comparación con el nylon 6 y el ABS) se indican en la Tabla 1 [1,3–7].

PROPERTY	POM	Nylon 6	ABS
Densidad	1400 kg m ⁻³	1140 kg m ⁻³	1040 kg m ⁻³
Módulo de elasticidad	2.8 GPa	2.3 GPa	2.1 GPa
Tensión de fluencia	65 MPa	50 MPa	35 MPa
Módulo de flexión	2.7 GPa	2.2 GPa	2.1 GPa
Elongación máxima	30%	71%	34%
Impacto IZOD (23°C)	54 J m ⁻¹	106 J m ⁻¹	128 J m ⁻¹
Coeficiente de fricción frente al acero	0.1 (estático)	0.2 (estático)	0.3 (estático)
	0.2 (dinámico)	0.4 (dinámico)	0.5 (dinámico)
Temperatura de fusión	182°C	230°C	220°C
Temperatura de flexión bajo carga (1.8 MPa)	110°C	160°C	88°C
Temperatura de descomposición	>290°C	>280°C	>260°C
Ratio de contracción en moldeo	2.2 %	1.2%	0.7%

Tabla 1: Propiedades del POM, Nylon 6 y ABS

Los sectores de la automoción, eléctrico y electrónico son los principales usuarios industriales del POM [3]. Las aplicaciones típicas incluyen engranajes, cojinetes, cintas transportadoras, ruedas de centrifugado, álabes de ventilador, válvulas de retención, impulsores de bomba, cuerpos de carburador, recipientes de aerosol y componentes de plomería. Recientemente, los adelantos en áreas específicas han ampliado la aplicación en la cual el POM puede utilizarse para dispositivos farmacéuticos y médicos, material en contacto con alimentos, material repelente de bacterias, materiales de baja emisión para interiores de automóviles, etc. [1,3].

El POM ha sido tradicionalmente procesado por moldeo por inyección, extrusión y fabricación sustractiva (mecanizado). Hoy en día, debido al rápido desarrollo de la impresión 3D o fabricación aditiva (Additive Manufacturing, AM), se ha abierto una nueva ruta para el diseño y procesamiento de piezas de POM. Las piezas con geometrías y cavidades complejas, imposibles de fabricar a través de métodos tradicionales, podrían producirse añadiendo capa sobre capa por AM [4,5,8]. Entre los procesos de AM, el Modelado por Deposición Fundida (Fused Deposition Modeling, FDM) [9], ofrece una tecnología apropiada para la fabricación de piezas de POM. El FDM es una tecnología limpia y fácil de usar. Además, el POM se puede extruir fácilmente a temperaturas inferiores a 250°C, lo que se puede lograr con la mayoría de las

impresoras 3D. Por otro lado, el uso de una base calefactada de impresión dentro de una cámara cerrada, (que puede ser fácilmente implementada en cualquier impresora 3D) proporciona unas condiciones favorables para la cristalización.

El principal inconveniente del POM es que poseen capacidades auto-lubrificantes que dificultan la adhesión de la primera capa impresa sobre la cama soporte. Esta dificultad es conocida y descrita en numerosas publicaciones del ámbito de la impresión 3D.

Por lo tanto, a pesar de las ventajas antes mencionadas, las empresas de impresión 3D más reconocidas a nivel mundial, tales como Stratasys y 3D systems, no proporcionan piezas bajo demanda con POM, ni suministran POM como filamento de impresión 3D [8,10]. Además de estas compañías orientadas a la industria, los principales proveedores de filamentos de impresión 3D reconocidos mundialmente, orientados tanto a la impresión 3D de escritorio (más accesible para el público en general) como a proveer filamentos de materiales de ingeniería para aplicaciones industriales, tales como ColorFabb, Hatchbox, Filamentum, Taulman3D, 3DFilaPrint y Formfutura, entre otros, tampoco promocionan el filamento de POM dentro de sus productos [11–16]. Incluso, DuPont, la compañía que sintetizó por primera vez una versión de POM y que recientemente ha apostado por el mercado emergente de filamentos de impresión 3D, no incluye el filamento POM dentro de su oferta [5]

Después de esta evidencia, no es arriesgado afirmar que el POM no es un material fácil de imprimir con resultados consistentes y fiables. Sólo unas pocas compañías ofrecen POM como filamento de impresión 3D con garantías. Gizmo Dorks, Actifil3D, Apium y FFF World [17–20] son algunas de estas compañías.

Las recomendaciones generales de impresión expuestas por estas compañías son similares entre sí. La temperatura de impresión recomendada (en el hot-end) oscila entre 220°C y 250°C. Sin embargo, como el POM podría liberar gases de formaldehído cuando se sobrecalienta, es importante usar este filamento en un área bien ventilada o en una cámara con un sistema de ventilación incorporado. Otro aspecto importante mencionado por los proveedores es que la pieza impresa podría sufrir cambios dimensionales

debido a la contracción térmica durante el enfriamiento desigual (comúnmente conocido como warping). Esto podría deberse al hecho de que el POM cuenta con una relación de contracción más de tres veces mayor que el ABS (ver Tabla 1), que también es un material afectado por el warping. Por lo tanto, se recomienda encarecidamente el uso de una cámara cerrada con una base de impresión caliente para evitar el warping. Finalmente, tal y como se ha comentado anteriormente y lo que parece ser la tarea más difícil, es asegurar la adhesión de la primera capa de la pieza a la base de impresión. La naturaleza autolubrificante del POM contribuye a este problema. Por ello, es recomendable imprimir utilizando una base calentada a una temperatura superior a 130°C. De esta forma, el filamento depositado permanecerá cerca de la temperatura de fusión, favoreciendo su adhesión. Sin embargo, esta es una temperatura muy alta que la mayoría de las impresoras 3D de escritorio no pueden alcanzar (comúnmente, la temperatura máxima de las bases de impresión calientes es 100°C). En cualquier caso, el uso de un adhesivo fuerte (cola de impresión, pasta de ABS, etc.) parece ser un requisito indispensable para garantizar la adhesión de la primera capa. Resumiendo, el POM es un material muy difícil de imprimir.

Como se indicó anteriormente, requiere altas temperaturas de impresión, tanto en el hot-end como en la base soporte; la pieza puede sufrir warping; se requiere ventilación controlada; y la adhesión de la primera capa de la pieza es muy difícil de conseguir.

1.2 Plasma

Se denomina plasma al cuarto estado de agregación de la materia. Término acuñado por primera vez en 1920 por Irving Langmuir, Nobel de Química (1932). El plasma es el estado que alcanza un gas cuando se le aporta una cantidad de energía que logra ionizar sus moléculas y átomos. Es decir, el paso de la materia de estado gaseoso a estado de plasma se produce mediante una disociación de enlaces moleculares, acompañada de un aumento o disminución de los electrones de los átomos, lo que da lugar a la formación de iones con carga positiva o negativa.

No es necesario que todo el gas este ionizado, si hay una parte ionizada esa parte será plasma. Por otro lado, si cesa el aporte de energía, las cargas positivas y negativas se recombinan y el plasma se extingue rápidamente.

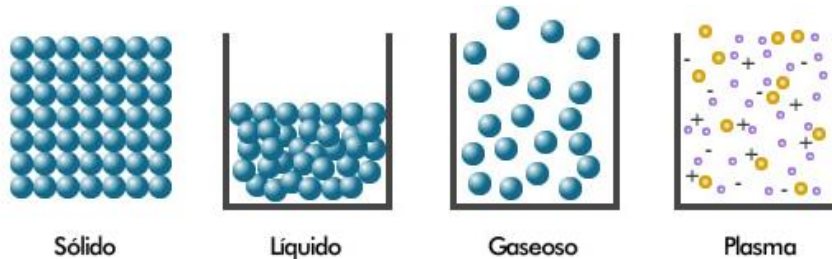


Figura 1: Distribución de las moléculas en los distintos estados de la materia [FUENTE: Amazing Science Wiki]

El plasma forma el estado de agregación más abundante de la naturaleza. De hecho, la mayor parte de la materia en el universo visible se encuentra en estado de plasma (99%). Algunos ejemplos de plasmas son:

- Producidos artificialmente:
 - En el interior de un tubo fluorescente (iluminación de bajo consumo).
 - Materia expulsada por la propulsión de cohetes.
 - El interior de un reactor de fusión.
- Plasmas terrestres:
 - El fuego.
 - Los rayos durante una tormenta.
 - La aurora boreal.
- Plasmas espaciales y astrofísicos:
 - Las estrellas (por ejemplo, el Sol).
 - El viento solar.
 - El medio interplanetario (la materia existente entre los planetas del sistema solar), el medio interestelar (la materia entre las estrellas) y el medio intergaláctico (la materia entre las galaxias).
 - Las nebulosas intergalácticas.

1.2.1 Tipos de plasma

La clasificación de los distintos tipos de plasma suele realizarse atendiendo a dos características principales: la densidad de electrones y la temperatura.

La densidad de electrones mide la cantidad de electrones (y de iones positivos) que hay en un centímetro cúbico del plasma. Es una medida que determina el grado de ionización del plasma.

En cuanto a su temperatura se distinguen entre plasmas fríos y calientes.

- Los plasmas no térmicos o fríos tienen sólo una pequeña fracción de sus átomos ionizados (baja densidad de electrones). Los plasmas fríos son los que se hacen en la industria y a bajas temperaturas, normalmente a temperatura ambiente (25–100°C). De esta forma, la temperatura de un plasma frío se mantiene generalmente por debajo de los 100°C, lo que le permite ser empleado en tratamientos superficiales sobre gran variedad de materiales sin provocar su deterioro por un calentamiento excesivo [21]. La temperatura electrónica es, en cambio, mucho mayor (entre 5000 y 105 °C). Los plasmas fríos suelen producirse a baja presión ($p < 133$ mbar) en reactores con muy diversas geometrías. Tales reactores generan plasmas mediante sistemas de corriente continua, radiofrecuencia, microondas o en descargas pulsadas.
- Los plasmas calientes son creados por el calentamiento de un gas hasta que los electrones tienen energía suficiente para liberarse de los átomos, un ejemplo es el sol. Este tipo de plasma es el que se asocia a la astronomía o astrofísica, se consigue con altas temperaturas y tienen un alto grado de densidad de electrones, incluso el 100% de ionización. En este tipo de plasmas, las especies activas (electrones, iones y neutrones) se encuentran en un estado de equilibrio termal.

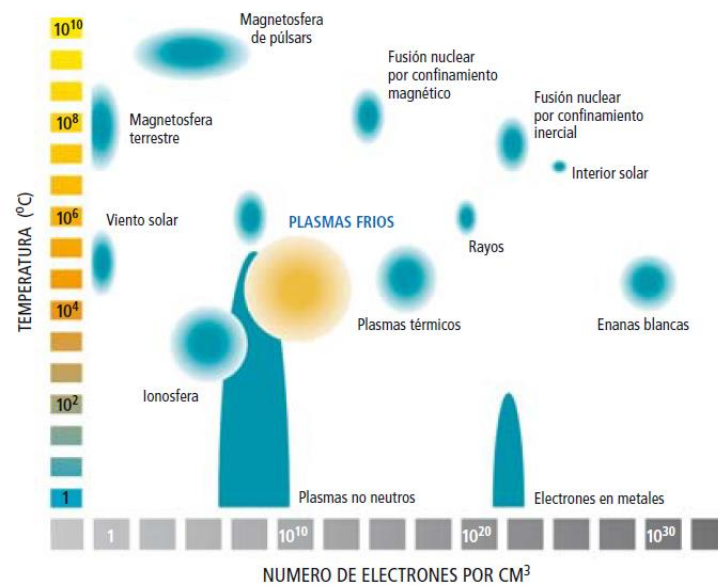


Figura 2: Distintos tipos de plasmas, clasificados por los valores de dos de sus magnitudes más características: número de electrones por centímetro cúbico y temperatura electrónica media. [FUENTE: <http://www.areaciencias.com/fisica/plasma.html>]

1.2.2 *Sistemas de generación de plasma frío a presión atmosférica (APCP)*

La generación de plasma frío se puede llevar a cabo a presión atmosférica en un entorno abierto, es decir, no requieren la utilización de sistemas de vacío ni cámaras dentro de las cuales se establezcan unas condiciones concretas. Estas características dotan a la tecnología de plasma atmosférico frío de una gran versatilidad, relativa simplicidad y bajo coste [22]. Desde el punto de vista de su aplicación industrial, el plasma se ha convertido en una importante herramienta para llevar a cabo multitud de tratamientos superficiales.

Descarga de Corona

La descarga de corona (comúnmente denominado Corona) es un tipo de plasma generado por corriente de baja densidad. Consta de un cátodo-filamento y de un ánodo entre los que se genera una corriente pulsada de baja frecuencia. El gas empleado es el aire. El plasma creado forma un destello en forma de corona alrededor del cátodo. Cuando se tratan grandes superficies, el tratamiento no es homogéneo en toda su superficie. Para solucionar este problema, en los últimos años, se ha desarrollado el plasma DBD.

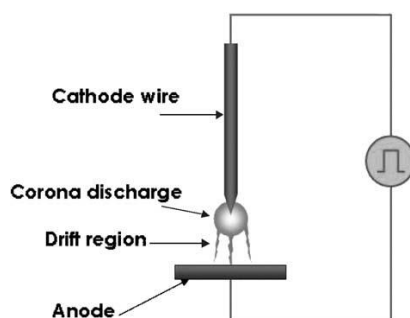


Figura 3: Esquema de Plasma APCP Corona. [FUENTE: Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío; Tesis Doctoral Rodolfo Múgica]

Barrera de descarga dieléctrica (DBD)

Supone un novedoso avance en cuanto a la uniformidad de la descarga de plasma respecto a los tratamientos corona. El dispositivo de plasma DBD consiste en 2 electrodos de metal en el que al menos uno de los electrodos está recubierto por un material dieléctrico. Para asegurar la generación estable del plasma, la distancia que separa los electrodos está limitada a unos pocos milímetros. El gas del plasma fluye entre este espacio.

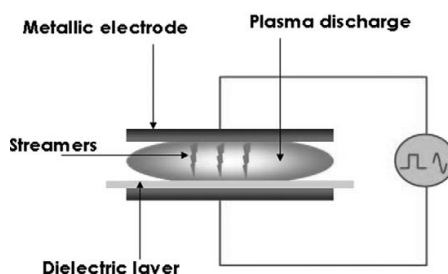


Figura 4: Esquema de Plasma APCP DBD. [FUENTE: Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío; Tesis Doctoral Rodolfo Múgica]

Descarga de Radio Frecuencia (RF)

Este sistema consiste en 2 electrodos concéntricos, a través de los cuales circula el gas de trabajo. La corriente de excitación es de baja potencia, lo que permite una descarga estable. El plasma se produce en el espacio comprendido entre ambos electrodos y, dependiendo de la potencia de la corriente, estos deben ser refrigerados por agua o aire. En algunos modelos, al igual que en los equipos DBD, uno de los electrodos está recubierto de un material dieléctrico. En estos casos, la única diferencia entre estos equipos RF y un equipo DBD, es la corriente de excitación del gas (tensión y frecuencia).

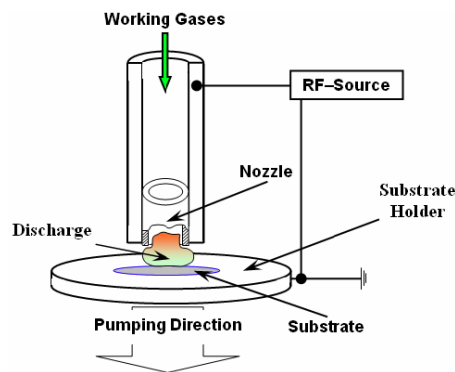


Figura 5: Esquemas de Plasma APCP RF. [FUENTE: Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío; Tesis Doctoral Rodolfo Múgica]

Chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)

En el presente proyecto se ha empleado el equipo APPJ, el cual consiste en dos electrodos coaxiales, entre los cuales circula el gas que generará el plasma. El electrodo interior está conectado a tierra, mientras que el exterior es excitado con una determinada frecuencia (corriente de alta tensión).

1.2.3 Modificación superficial con plasma atmosférico

En los procesos de interacción plasma-superficie sólida los materiales pueden ser de cualquier tamaño, desde componentes nanométricos hasta láminas interminables en producción continua. Es posible tratar una amplia variedad de materiales, como vidrio, metales, metaloides, hule y polímeros, con tecnología de plasma para superficies. El plasma puede modificar superficies de diferentes maneras, ya sea como preparación para etapas subsiguientes de un tratamiento superficial, o bien, de manera que la modificación con plasma de la superficie consista en suministrar la capa final.

El plasma puede producir sobre las distintas superficies solidas las siguientes modificaciones:

- Limpieza superficial: el plasma desintegra y evapora las moléculas depositadas sobre una superficie. Así, la superficie tratada con plasma se deja ultra limpia para etapas de modificación subsiguientes. Los residuos de lubricantes, grasa, biopelículas, capas de óxido o incluso silicones pueden eliminarse de una superficie mediante un tratamiento de limpieza con plasma.

- Activación superficial: la activación de la superficie consiste en injertar funciones químicas (especies activas en plasma) en la superficie del material para darle propiedades específicas al variar su energía superficial. La composición del plasma influye en las propiedades superficiales del material tratado
- Grabado superficial: el grabado superficial consiste en eliminar el material de la superficie de la muestra tratada para crear un relieve. El grabado con plasma es el método más adecuado para transferir microestructuras a una superficie. El grabado simple dará como resultado una aspereza superficial con estructuras consistentes.

1.2.4 Campos de aplicación del plasma

- Limpieza de gas o purificación del aire. Los contaminantes son varios: monóxido de carbono, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO₂). Esos compuestos se emiten a la atmósfera y causan problemas ambientales como el agotamiento de la capa de ozono, el invernadero efecto, el smog (que es una mezcla de partículas sólidas y ozono que proviene de la reacción entre NO_x y VOC bajo irradiación UV). Las moléculas tóxicas se descomponen mediante colisiones con especies energéticas de plasma. Esta descomposición conduce a radicales libres que se combinan para formar moléculas inofensivas.
- Eliminación de desechos tóxicos. El tratamiento con plasma de desechos tóxicos (productos de amianto, desechos industriales peligrosos, residuos radiactivos) es un tema esencial: participa en el reciclaje de desechos. Las altas temperaturas plasmáticas inducen una pirólisis rápida y completa de desechos orgánicos peligrosos. Los residuos inorgánicos se funden y vitrifican, lo que da como resultado la pasivación del residuo y su reducción de volumen
- Plasma en moldeo de plásticos. Uso de plasma en la inyección por moldeo de plásticos, con el fin de evitar la aparición de líneas de

soldadura, líneas de flujo, rayas y actuar como barrera de efecto de adhesión en el desmoldeo (ayudando al desmoldeo).

- Plasma en la industria textil. El plasma se emplea para la limpieza superficial de residuos orgánicos, así como el incremento de la micro-rugosidad de la superficie de la fibra, es decir, convertir una superficie hidrofóbica en hidrófila (humectable).
- Plasma sobre papel. El objetivo es obtener las propiedades deseadas del papel con el menor peso base. Se emplea el plasma para procesos de blanqueamiento del papel (eliminación de lignito).
- Plasma en superficies metálicas. Se emplea el plasma para promover la resistencia a la corrosión o mejorar la adhesión del recubrimiento.
- Plasma en aplicaciones aeroespaciales. Empleado para la reparación de componentes de aeronaves, ya que las superficies de acero, cobre, titanio, aluminio, deben limpiarse antes de pintarse o recubrirse. Estas partes se limpiaban usando solventes como hexano o metil de acetona, los cuales se están prohibiendo por la emisión de VOCs.
- Plasma en ingeniería médica. Aplicado a heridas crónicas, con el fin de generar un tratamiento superficial antimicrobiano sin daño a los tejidos de alrededor. También se aplica plasma para bio-decontaminación superficial, siendo capaz de inactivar bacterias que forman biofilms en superficies médicas como: vidrio o acero inoxidable. Así como para la limpieza de material quirúrgico.

2 OBJETIVOS

El objetivo de dicho proyecto consiste en la descripción de un método de tratamiento sobre la base soporte de una impresora 3D mediante plasma atmosférico que permita mejorar la adhesión de la primera capa con la consiguiente mejora de la calidad de las piezas de POM impresas.

Para el desarrollo de dicho objetivo se ha empleado la tecnología del plasma atmosférico no-equilibrado o frío.

Actualmente, el plasma es una tecnología muy empleada en diversos campos como se ha descrito en el apartado anterior. El plasma da lugar a modificaciones superficiales que mejoran la adhesión de tratamientos posteriores. Sin embargo, no existen estudios en los que se relaciona la aplicación de plasma con la impresión 3D. Por lo que el presente proyecto se trata de un novedoso estudio de investigación.

3 METODOLOGÍA

Como se ha comentado anteriormente, este proyecto se centra en la investigación y determinación de un procedimiento de aplicación de plasma atmosférico sobre la base de la impresora 3D con el fin de promover la adhesión de la primera capa de POM, empleando la tecnología de plasma atmosférico no equilibrado o frío (Atmospheric Presure Plasma Jet, APPJ o Atmospheric Presure Cold Plasma, APCP).

Para la aplicación de los diferentes tratamientos superficiales se ha empleado el equipo APPJ de la Universidad de la Rioja, que consiste en dos electrodos coaxiales, entre los cuales circula el gas que generará el plasma. El electrodo interior está conectado a tierra, mientras que el exterior es excitado con una determinada frecuencia (corriente de alta tensión).

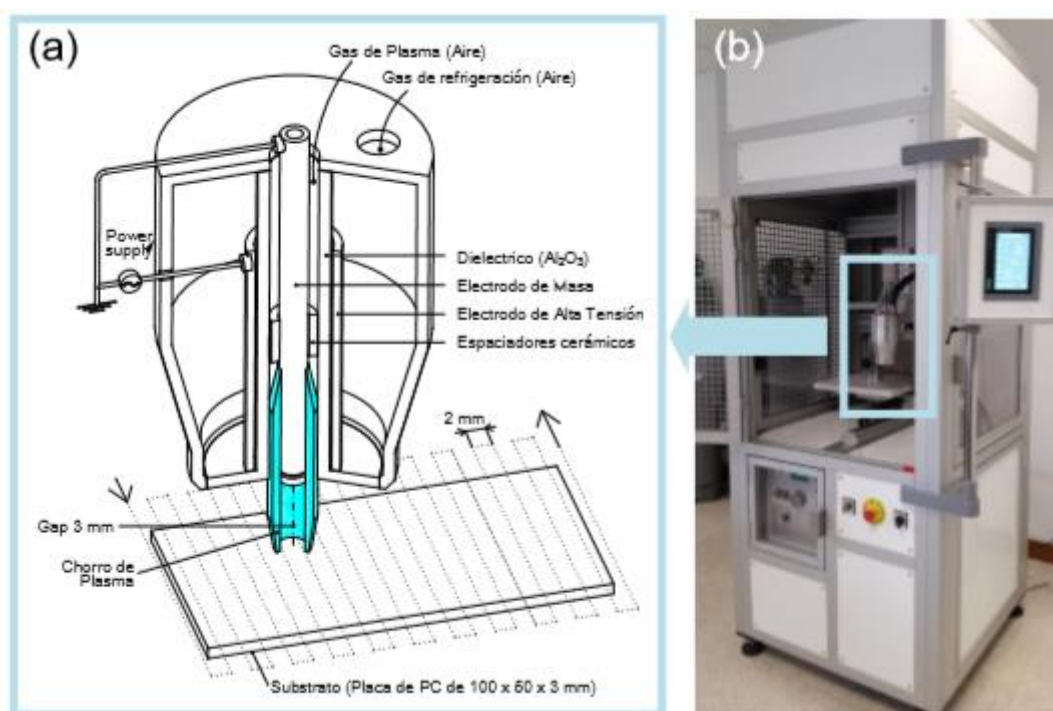


Figura 6: Equipo de Plasma-polimerización de la Universidad de La Rioja

El proyecto se desarrolla en dos fases. Una primera fase de prueba y error. Fase en la que se imprimen gran cantidad de muestras sobre una base de policarbonato previamente tratada con diferentes configuraciones de los parámetros del plasma. Posteriormente se realiza el ensayo de tracción de cada una de las muestras. El objetivo de esta primera fase es establecer la configuración óptima de los parámetros del plasma. Es decir, que tipo de

procedimiento de aplicación de plasma se debe seguir para obtener una buena adhesión de la pieza de POM.

En la segunda fase se realizan distintos tipos de análisis sobre aquellas configuraciones que resultan satisfactorias de la primera fase, con el objetivo de determinar porque realmente estas configuraciones del plasma son las que realmente son adecuadas. Es decir, determinar que modificaciones provoca la aplicación del plasma sobre el sustrato. Los diferentes análisis que se han realizado en esta segunda fase del proyecto son los siguientes:

- Análisis morfológico:
 - Determinación de la rugosidad mediante microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM).
 - Identificación de morfología mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM).
- Caracterización química:
 - Espectroscopía electrónica de rayos-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).
- Análisis funcional:
 - Determinación de la humectabilidad mediante la medición del ángulo de contacto con el agua (Water Contact Angle, WCA).
 - Determinación de la variación de la temperatura tras la aplicación del plasma mediante el empleo de una cámara termográfica.

En la siguiente página se muestra un pequeño diagrama de flujo del proceso descrito anteriormente. De color azul se pueden observar las actividades correspondientes a la fase 1 y de color naranja, las actividades de la fase 2.

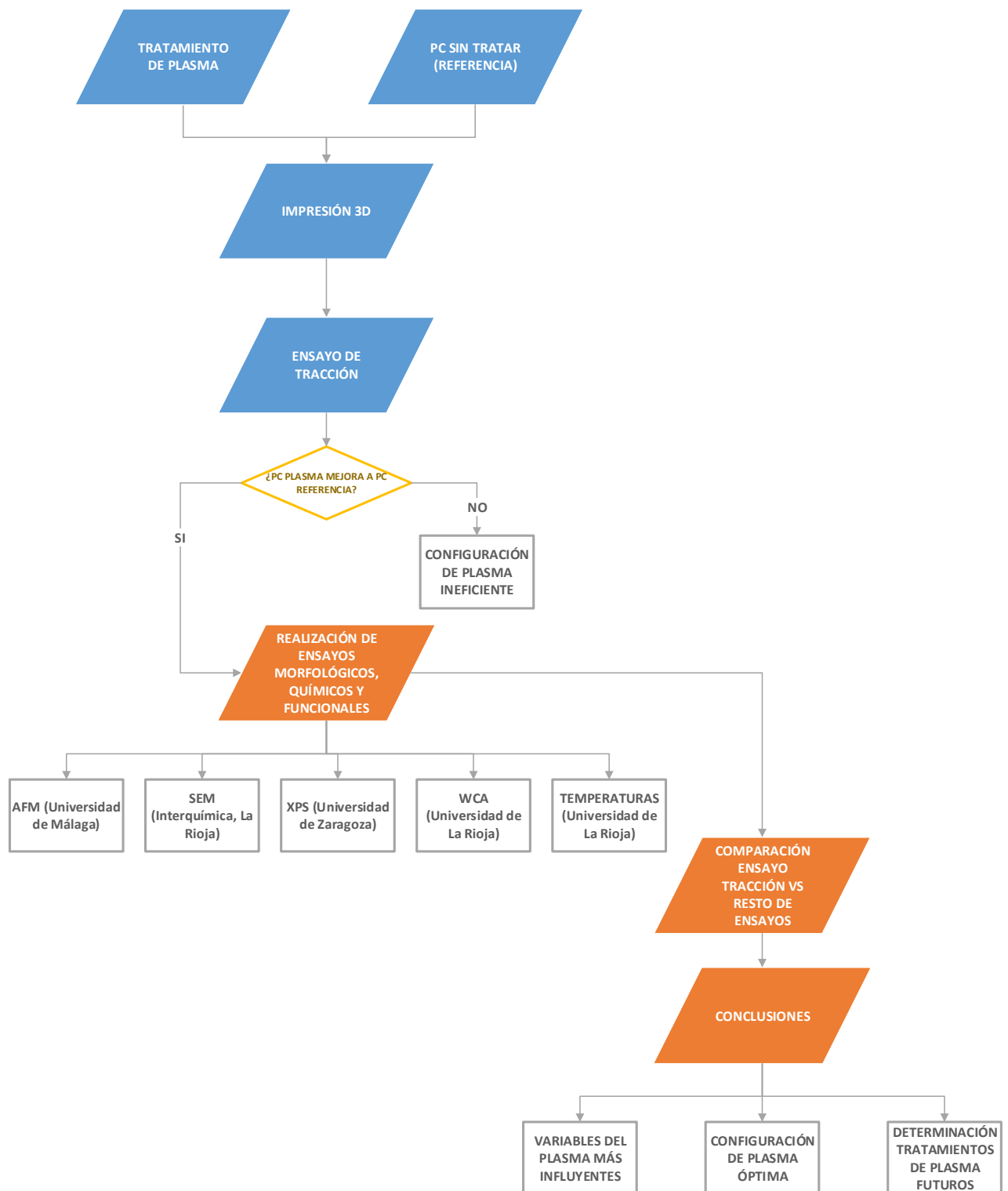


Figura 7: Diagrama de Flujo

4 DESARROLLO DEL TRABAJO

4.1 Materiales soporte Impresión 3D

La impresión 3D se realiza sobre el denominado sustrato; una plancha delgada de policarbonato (PC) de las siguientes dimensiones: 100 x 50 x 3 mm.

Dicha placa es atornillada con 6 tornillos de métrica 4.5 a una placa de acero inoxidable con el fin de evitar deformación o movimientos de la placa durante el proceso de impresión. Dicho conjunto no será desatornillado durante todo el procedimiento al que se somete la muestra.



Figura 8: Soporte Base (placa de PC y placa de Acero)

4.2 Aplicación de plasma atmosférico

Una vez que se atornilla la base de la impresión (PC y placa de acero), se procede a la aplicación del plasma atmosférico sobre la superficie de PC. La impresión 3D se realiza sobre el denominado sustrato; una plancha delgada de policarbonato (PC) de las siguientes dimensiones: 100 x 50 x 3 mm.

Los parámetros del plasma o variables de entrada que han sido modificadas en las distintas muestras son los siguientes:

- Potencia del plasma
- Flujo del gas de ionización
- Velocidad de la pistola
- Número de pasadas sobre el sustrato

Por otro lado, existen una serie de configuraciones que se mantienen constantes en todos los procesos de activación superficial con plasma. Estos parámetros son los siguientes:

- Frecuencia: 75 kHz
- Gas de ionización: aire comprimido
- Paso: 2 mm
- Distancia de la pistola al sustrato: 3 mm.

Como material soporte se han empleado planchas planas de policarbonato (PC) de dimensiones 100x50x3mm.

Destacar que previo al tratamiento de plasma, se realiza una limpieza superficial del PC mediante isopropanol, con el fin de eliminar posibles contaminaciones en la superficie del sustrato.

En la siguiente tabla, se recoge la designación de las muestras ensayadas a lo largo del proyecto, de acuerdo con los parámetros del tratamiento de plasma.

MUESTRA	PARÁMETROS			
	Pasadas (Nº)	Potencia (W)	Velocidad (mm/s)	Flujo (ssml)
PC (sin tratar)	-	-	-	-
S20	1	500	20	60
S25	1	500	25	60
S30	1	500	30	60
S35	1	500	35	60
S40	1	500	40	60
S45	1	500	45	60
S50	1	500	50	60
P2	2	500	30	60
P3	3	500	30	60
W300	1	300	30	60
W400	1	400	30	60
F40	1	500	30	40
F80	1	500	30	80

Tabla 2: Designación de muestras de acuerdo con los parámetros del tratamiento de plasma

4.3 Impresión de las probetas

Una vez que se ha realizado el tratamiento de plasma, se atornilla la base de la impresión (PC tratado con plasma y la placa de acero) en la cama de la impresora 3D.

La máquina de impresión 3D utilizada en este estudio ha sido la UltimaKer 2+, fabricada por Ultimaker (Ultimaker, 2018). Se trata de una impresora 3D de escritorio de alta calidad, precisa, fiable y asequible.

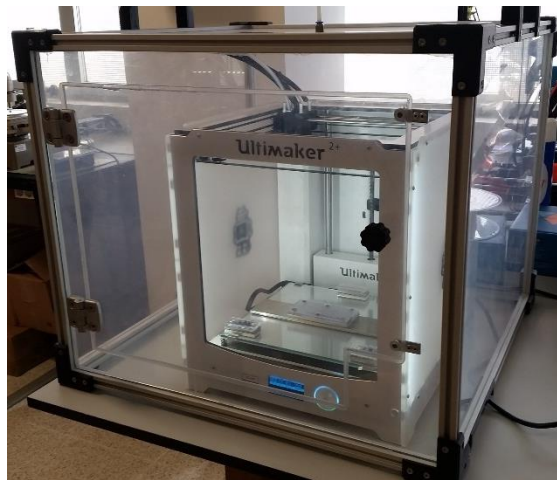


Figura 9: Impresora UltimaKer 2+

Como se ha enumerado en la introducción del presente proyecto, el POM provoca dificultades a la hora de imprimir; y, por tanto, se tienen que tener en cuenta una serie de consideraciones para minimizar dicha problemática. El principal inconveniente al que se somete el proyecto, es la deformación de la primera capa (*warping*). Para evitarlo, se recomienda el uso de una cámara cerrada con una base de impresión a una temperatura superior a 130°C. En la siguiente imagen se aprecia la deformación producida en una de las probetas impresas.

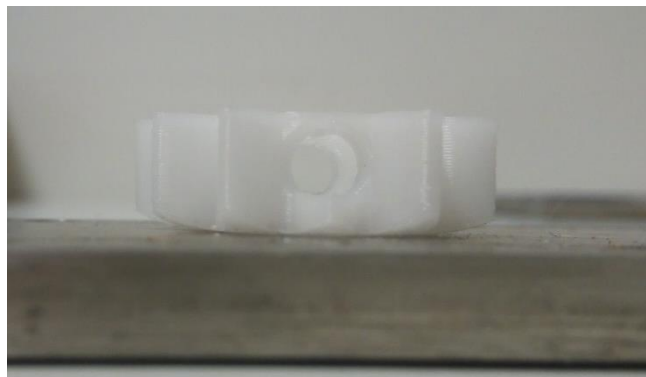


Figura 10: Warping producido

Sin embargo, la impresora empleada en este proyecto, es una impresora doméstica que no es capaz de alcanzar una temperatura tan elevada en la base, estableciéndose una temperatura de la base de 107°C; constante en todas las muestras.

Por otro lado, se ha construido una caja de metacrilato para proporcionar a la impresora de un recinto cerrado y llevar a cabo la impresión en las mejores condiciones ambientales.

Para garantizar la estabilidad del proceso y asegurarse que todos los ensayos han sido realizados en condiciones análogas, se registra en cada una de las muestras impresas la temperatura y humedad ambiente del recinto de la impresora al inicio y final de la impresión; así como la temperatura de la cama al inicio de la impresión.

En la siguiente imagen, se aprecia que la temperatura de la cama de la impresora es de 105°C al inicio de la impresión. Por otro lado, en el soporte de acero, se ha registrado en cada muestra la temperatura media del área de impresión (rectángulo negro). Alcanzando una temperatura media de 55.7°C y con una desviación estándar de 3.77°C.

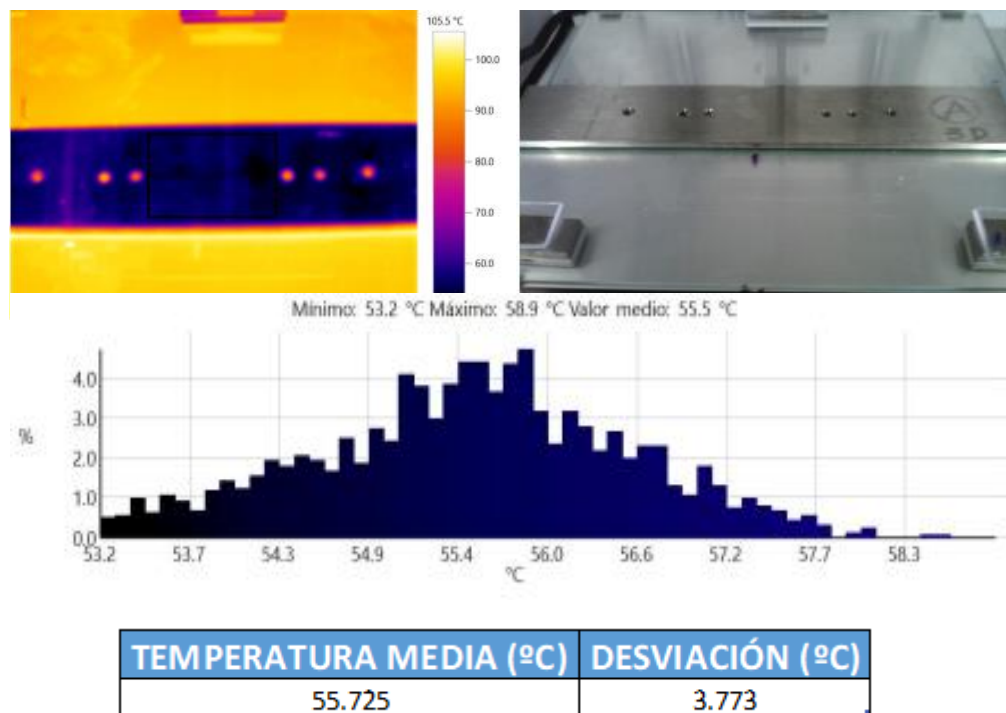


Figura 11: Temperatura media (°C) registrada en la base de la impresora al inicio de la impresión

En la siguiente tabla se muestran los valores de temperatura y humedad del recinto de impresión registradas a lo largo del proyecto.

VALORES MEDIOS			
Humedad Inicial (%)	Humedad Final (%)	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)
12.60	11.11	36.82	39.99
DESVIACIÓN ESTÁNDAR			
Humedad Inicial (%)	Humedad Final (%)	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)
4.23	2.43	3.23	1.88

Tabla 3: Temperatura (°C) y humedad (%) en el recinto de la impresora

Atendiendo a los resultados mostrados, se puede concluir que el procedimiento realizado en dicho proyecto se efectúa en condiciones ambientales análogas y, por tanto, los resultados del análisis no se verán influenciados por dichos parámetros.

El filamento de impresión 3D elegido ha sido el 'POM-Tech', proporcionado por FFF World (FFFWorld, 2018). 'POM-Tech' está fabricado con materiales no reciclados y de alta calidad.

Con el fin de probar la metodología aquí propuesta, se ha elegido una probeta (doly) con la geometría de un engranaje. El POM compite con el nylon en una serie de aplicaciones en lo referente a engranajes pequeños. Los engranajes de POM son superiores a los fabricados en nylon en cuanto a estabilidad dimensional, resistencia a la fatiga y rigidez [1]. Además, respecto de otras geometrías más sencillas (cilindros), la estrechez de los dientes plantea una serie de desafíos que hacen que esta geometría sea complicada de imprimir. La terminación afilada de los dientes crea un punto de concentración de estrés térmico que promovería el warping. Finalmente, en todos los casos, se ha impreso un contorno de refuerzo en la base (brim) de 4mm.



Figura 12: Geometría impresa (doly)

Un paso previo a la impresión de las probetas consiste en incorporar dos capas de modo manual de adhesivo en roll-on (DIMAFIX).

4.4 Ensayo de tracción

Una vez que la impresión 3D ha finalizado, se realiza el ensayo de adhesión de las probetas impresas sobre las láminas de PC (2 probetas o dolys por lámina) basado en la norma ISO 4624:2003. Para medir la tracción necesaria para despegar las probetas de la placa de PC, se ha empleado una prensa TRIAX-50 (Controls) con una célula de carga de 200N.



Figura 13: Prensa TRIAX-50

Las placas fueron ensayadas nada más imprimirse. Éstas se han fijado a la parte móvil de la prensa. Posteriormente, un útil a modo de gancho, se introduce por el orificio impreso en la probeta. Este gancho es solidario con la célula de carga. Cuando todos los elementos se encuentran en contacto (lámina-probetas-gancho-célula de carga), la parte móvil de la prensa (a la que estaba unida la lámina) se desplazaba en sentido descendente con una velocidad de 2 mm/min. Durante el proceso de desplazamiento la fuerza de tracción medida por la célula se registra hasta que se producía el brusco despegue de la probeta respecto de la lámina de PC.

El valor máximo de la fuerza de tracción ha sido identificado como la fuerza de rotura de cada muestra. Finalmente, esta fuerza de rotura, registrada en Newtons, ha sido dividida por el área de la base de la probeta (692,21 mm²) para calcular la tensión de rotura expresada en kPa.

En la siguiente imagen se muestra un esquema de los pasos que han sido descritos anteriormente.

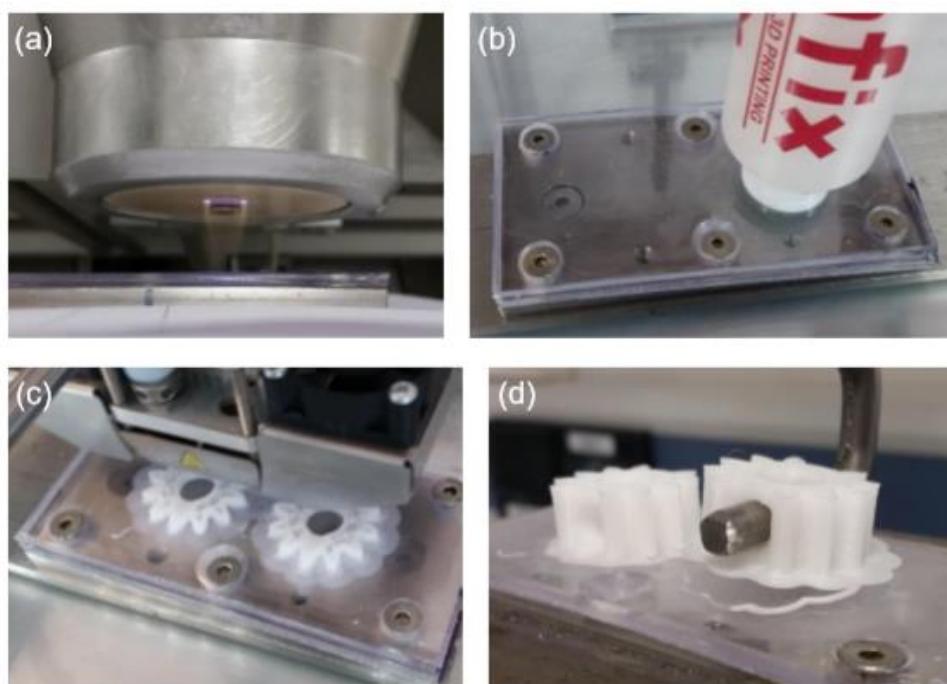


Figura 14: Secuencia de realización de los ensayos de promoción de la adhesión: (a) Aplicación del tratamiento con plasma frío, (b) Aplicación de adhesión en roll-on (DIMAfix), (c) impresión de la probeta (2 por cada placa de PC tratada) y (d) ensayo de tracción

4.5 Espectroscopía Electrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), también conocida como ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día debido al alto contenido de información que suministra, a la flexibilidad para ser utilizada en gran variedad de muestras, a su fácil manejo y a la disponibilidad de equipos comerciales.

Con esta técnica se es capaz de obtener la composición química de las superficies materiales hasta 10 nm de profundidad. Es posible conocer la composición superficial de un material e incluso el estado de oxidación y si contiene un determinado elemento. La sensibilidad depende de cada elemento en particular.

El objetivo principal del ensayo consiste en obtener la composición porcentual de una determinada capa, así como el estado de oxidación de los elementos que la forman.

Los espectros XPS de las muestras analizadas presentados en este estudio han sido obtenidos en los laboratorios de la Universidad de Zaragoza,

realizados con el espectrómetro Kratos AXIS Supra con analizador hemisférico de electrones y una fuente de rayos X Monochromatic AlK α (225 W, 15 kV, 1486.69 eV). La escala de energía fue calibrada usando Cu 2p $_{3/2}$, Ag 3d $_{5/2}$ y Au 4f $_{7/2}$ a 932.7, 368.3 y 84.0 eV, respectivamente. Los espectros fueron recogidos a una energía constante de 160 eV (espectros generales) y 20 eV (espectros de alta resolución). La presión residual de la cámara de análisis se mantuvo por debajo de los $1.33 \cdot 10^{-7}$ Pa durante el proceso de adquisición.

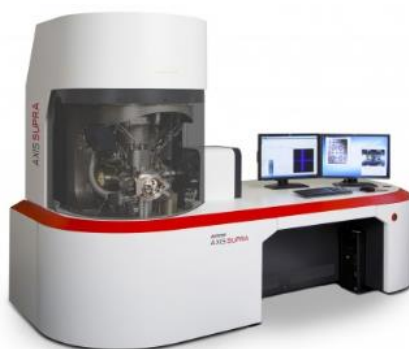


Figura 15: Espectrómetro Kratos AXIS Supra

Se ha empleado el software *Kratos ESCAPE* para la adquisición y el *CasaXPS* para el análisis de los datos. Las energías de enlace se referenciaron con el espectro del C1s centrado con el carbono adventicio a 285 eV. Las deconvoluciones de los espectros XPS se realizaron con el programa *PeakFit 4.12 (SPSS Inc.)*.

Para más información acerca del modo de funcionamiento de esta técnica acudir al Anexo N°1: Desarrollo Teórico Espectroscopía de Rayos X (XPS).

4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones de alta energía (el haz de electrones se emite termoiónicamente desde un cañón de electrones equipado con un cátodo de filamento de tungsteno) para generar señales en la superficie del sustrato. Dichas señales generadas entre los electrones y el sustrato exponen propiedades de: morfología superficial, composición química y orientación molecular.

Para la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido dispuestas a lo largo del presente proyecto, se ha empleado un microscopio SEM HITACHI S-2400 con un voltaje de 18kV. Las muestras fueron metalizadas con oro y paladio para conseguir que la superficie de las mismas sea conductora, así como para eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radicación y aumentar la reflectividad electrónica.



Figura 16: Microscopio SEM HITACHI S-2400

Para más información acerca del modo de funcionamiento de esta técnica acudir al Anexo N°2: Desarrollo Teórico Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

4.7 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica.

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando una sonda o micropalanca. Esta recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea, es decir escanea la muestra en función de la posición generando una imagen. Esta técnica permite obtener imágenes topográficas en 3D, hacer mediciones del orden de los nm, detectar fuerzas de nN, hacer mediciones de visco-elasticidad y dureza de la muestra, entre otras.

Las imágenes AFM de las diferentes muestras analizadas en el presente proyecto, han sido obtenidas en los laboratorios de investigación de la

Universidad de Málaga, mediante un microscopio de fuerza atómica Veeco Multimode AFM con Nanoscope V Controller.



Figura 17: Microscopio de fuerza atómica Veeco Multimode AFM with Nanoscope V Controller.

Las imágenes finales han sido medidas en un área de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, con una frecuencia de escaneo de 0,50 Hz. El análisis de las imágenes se ha llevado a cabo con el software Nanoscope.

Para más información acerca del modo de funcionamiento de esta técnica, sus principales modos de toma de medidas, así como la comparación de las técnicas SEM y AFM acudir al Anexo N°3: Desarrollo Teórico Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

4.8 Deformación y distribución de la temperatura tras el tratamiento de plasma

En este apartado del proyecto, se pretende establecer una relación entre la aparición de grietas en aquellas muestras sometidas a tratamientos más potentes de plasma con la deformación de las placas de PC tras la aplicación del plasma.

El policarbonato (PC) es uno de los materiales de sustrato de plástico más útiles debido a su peso reducido, transparencia y alta resistencia a los golpes [23]. El plasma frío atmosférico ha demostrado ser un tratamiento de superficie versátil para PC ya que puede modificar la superficie del polímero sin afectar sus propiedades de volumen [24,25]. Sin embargo, el tratamiento con plasma

puede producir efectos secundarios indeseables sobre el rendimiento del material modificado [24].

Esta deformación de las muestras es debido a la aparición de tensiones internas en la misma durante el tratamiento de plasma debido a la modificación en la temperatura que va sufriendo la placa de PC conforme el chorro de plasma incide sobre ella.

Uno de los principales métodos utilizados para medir las tensiones residuales en una lámina plana de polímero es medir la curvatura de las muestras antes y después de la aplicación de la carga de deformación [26]. Una vez que la muestra está libre de restricciones, restablece el equilibrio por deformación a una forma cercana a un arco circular [23,27].

Tras los distintos tratamientos de plasma se han realizado fotografías con la cámara termográfica TESTO 871. Las diferentes imágenes han sido analizadas con el software IRTSoft (v4.3), donde se procede a determinar la temperatura máxima de la placa de PC y la distribución de temperaturas en la zona de posterior impresión de las probetas de POM.

4.9 Ángulo de Contacto (WCA)

El ángulo de contacto mide el ángulo que forma un líquido al entrar en contacto con un sólido. Es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a la hidrofobicidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida que se presentan en muchas operaciones industriales.

Mientras mayor sea el ángulo de la gota de agua con la superficie, menor será su energía de superficie y, por lo tanto, menor también su capacidad de adhesión. Los materiales que han sido activados meticulosamente forman un ángulo de contacto muy bajo, cercano a cero. Esto indica que la superficie tiene un potencial de adhesión elevado. Cuando se requiere cuantificar de manera exacta el grado de activación superficial, las mediciones de ángulo de contacto son una de las maneras más precisas para determinar la capacidad de adhesión de una superficie.

Tal y como se muestra en la siguiente imagen, en función del ángulo de contacto obtenido, los materiales se clasifican en hidrófilos o hidrófobos.

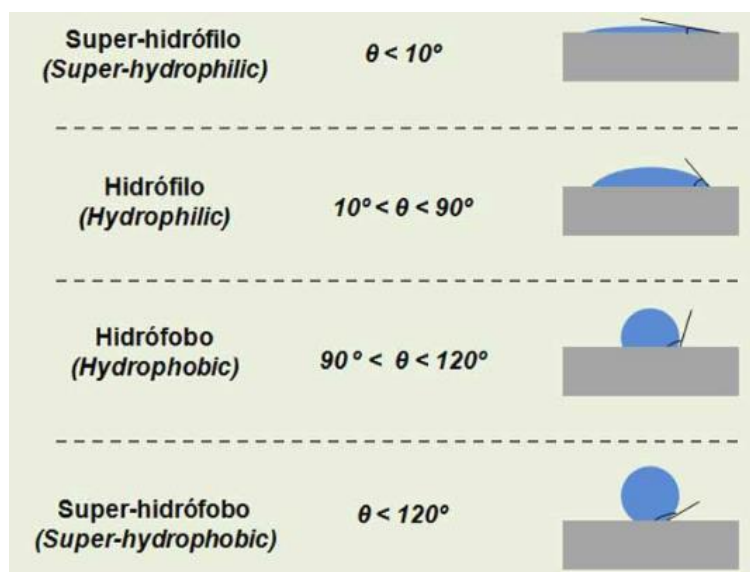


Figura 18: Clasificación de los materiales en función de su WCA [FUENTE: <http://atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/>]

La medición del WCA de las muestras analizadas en el presente estudio se ha realizado empleando el método de la gota sésil; descrito en el Anexo N°4. Tras la aplicación de los diversos tratamientos de plasma, se han colocado cuatro gotas de agua destilada (10 μ l/gota) con ayuda de una pipeta, sobre la superficie de PC. Las mediciones se han llevado a cabo mediante un sistema OCA15 plus (Dataphysics) y el software SCA200.



Figura 19: Método de la gota sésil

Para más información acerca de los modos de medición del ángulo de contacto acudir al Anexo N°4: Desarrollo Teórico Ángulo de Contacto (WCA).

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las siguientes gráficas se recogen los resultados obtenidos en el ensayo de adhesión. En las gráficas se puede apreciar la tensión de rotura media y la desviación estándar para cada una de las muestras ensayadas. La línea roja discontinua determina la tensión de rotura media y el error obtenidas en las muestras de PC impresas sin tratar con el plasma.

La Figura 20, recoge los valores para todas las muestras en las que varía la velocidad de la pistola. Se puede apreciar, que a medida que la velocidad de paso de la pistola de plasma sobre la placa de PC es mayor, la tensión de rotura de la muestra disminuye; excepto para velocidades muy bajas. Se debe tener en cuenta que existe un límite en el que la reducción de la velocidad de paso de la pistola y por tanto el consiguiente aumento del tiempo de exposición al plasma, no garantiza un aumento de la adhesión del POM. A pesar de ello, todas las muestras obtienen tensiones medias superiores al PC sin tratar. Alcanzando la tensión máxima para una velocidad de la pistola de 30 mm/s. Con dicha configuración, se logra una mejora del 45% respecto a las muestras sin tratar con plasma.

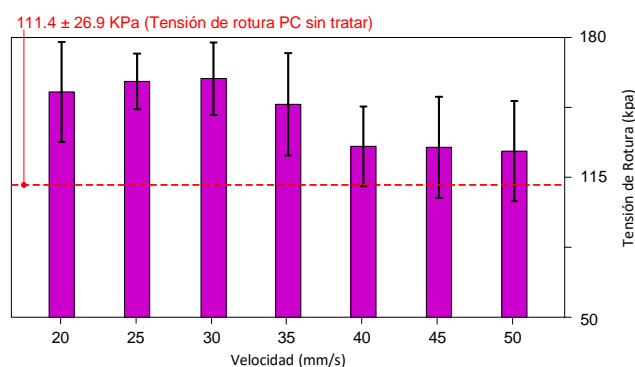


Figura 20: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación de la velocidad

La Figura 21, recoge los valores para todas las muestras en las que varía el flujo de gas. Se observa, como el flujo de gas es un parámetro muy significativo del proceso. Puesto que la variación del mismo provoca variaciones importantes en la adhesión de la primera capa de POM. Elevados flujos de gas, dan lugar a un tratamiento poco ionizado por lo que la mejora en la adhesión no es muy significativa. Por el contrario, un pequeño flujo de gas, proporciona un

plasma muy “puro”, deteriorando en exceso la muestra de PC y por consiguiente no logrando la adhesión deseada. En este caso en particular, se observa que la adhesión es incluso inferior a las muestras del plasma sin tratar.

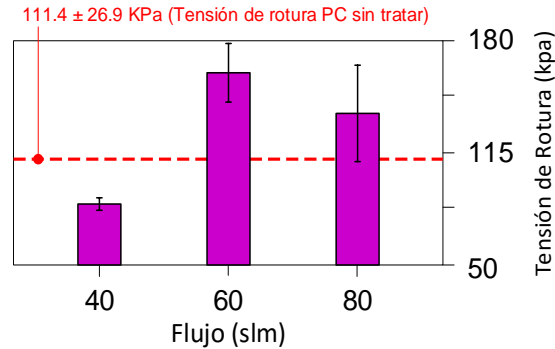


Figura 21: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación del flujo de gas

La Figura 22, recoge los valores para todas las muestras en las que varía la potencia del plasma. En este caso la relación es lineal, es decir, a medida en que se aumenta la potencia del plasma, la adhesión obtenida es mayor.

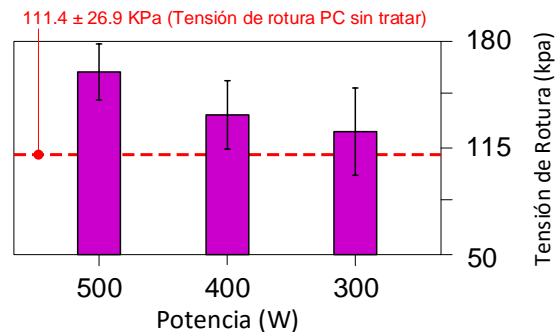


Figura 22: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación de la potencia

Por último, en la Figura 23, se recogen los valores para todas las muestras en las que varía el número de pasadas sobre la placa de PC. En este caso, un aumento de exposición al plasma tampoco garantiza una mayor adhesión; puesto que la mayor adhesión es obtenida cuando se realiza un tratamiento de una única pasada. Sin embargo, todas las muestras obtienen tensiones medias superiores al PC sin tratar.

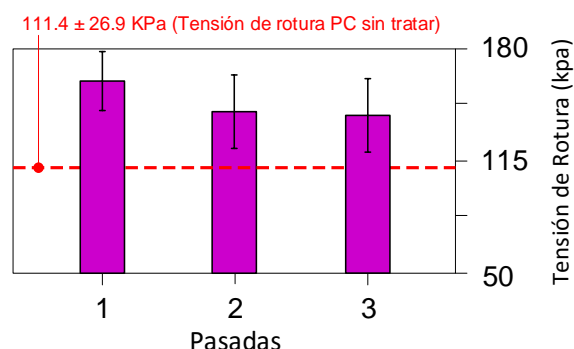


Figura 23: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma con modificación en el número de pasadas

Una vez que se ha corroborado que la aplicación de determinados tratamientos con plasma de aire atmosférico provocan una significativa mejora en la adhesión de la primera capa de POM sobre la placa de PC (llegando a mejoras del 45% respecto al PC sin tratar); se procede a determinar mediante los distintos análisis enumerados en el apartado 4 del presente proyecto; que tipo de modificaciones superficiales provocan la aplicación del plasma sobre la placa de PC.

5.1 Resultados Espectroscopía Electrónica de Rayos X (XPS)

En la Tabla 4, se indican los componentes químicos que conforman los espectros de alta resolución del C1s de las muestras de PC tratadas con plasma y la muestra de PC de control (sin tratar).

En la Figura 24, se recogen los espectros C1s de las principales muestras de PC analizadas.

Tanto el espectro global, como los componentes químicos que lo conforman, son muy similares a los identificados por otros autores [28–30]

Cuando se trata la superficie con plasma atmosférico, aparecen nuevos grupos funcionales basados en el oxígeno (C-O, C=O, O-C=O, O-C-O, COOH) y en el nitrógeno (C=N, C-N). Estos grupos crecen a medida que aumenta la potencia del plasma, a medida que disminuye el flujo de gas ionizado y a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma (es decir, cuando la pistola avanza a menor velocidad y con el aumento del número de pasadas).

Por el contrario, los grupos originales del PC (C-C, C-H, C-O, CO₃ y π-π*) disminuyen.

Esta modificación química se produce por la oxidación de la superficie del PC debida a la energía del plasma y al oxígeno presente en la atmosfera circundante a la muestra. La formación de estas nuevas especies es clave para el aumento de la adhesión del POM, pues dichas especies aumentan la hidrofiliidad de la superficie [31]

Componente	Componente Químico	Posición Pico (eV)	Referencia
A	C-C	~285	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)
	C-H		
B	C=N	~285.6	(Cuong, Tahara, Yamauchi, & Sone, 2005; Saeed & Zhan, 2007; Zhou, Yue, Wang, Wu, & Zhuge, 2010)
C	C-O	~286.5	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)
	C-N		
D	C=O	287.6 - 288.6	(Múgica-Vidal, Alba-Elías, Sainz-García, & Pantoja-Ruiz, 2017)(Kostov, Hamia, Mota, Dos Santos, & Nascente, 2014)
	O-C=O		
E	O-C-O	289.3 - 290	(Kavalenka et al., 2017)
	COOH		
F	CO ₃	~291	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)
G	$\pi-\pi^*$	~291.7	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)

Tabla 4: Componentes químicos identificados, posiciones de los picos y referencias bibliográficas.

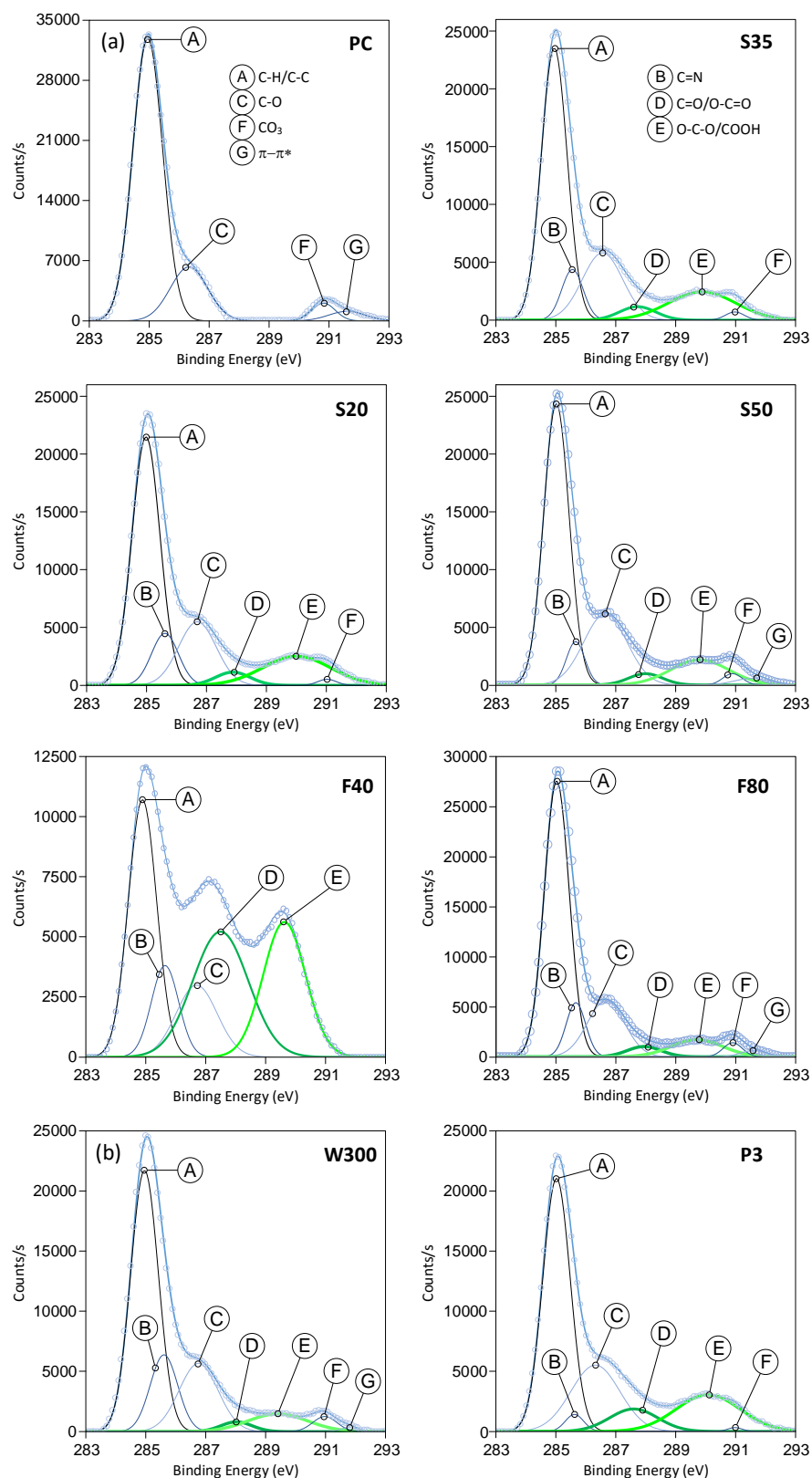


Figura 24: Espectros del C1s de las muestras consideradas

En la siguiente tabla se recogen los porcentajes medios globales en que aparecen los distintos componentes químicos basados en oxígeno sobre las superficies del conjunto de muestras analizadas.

MUESTRA	% Componente D	% Componente E	% TOTAL
PC (sin tratar)	0	0	0
S20	3.46	10.43	13.89
S25	3.59	10.12	13.72
S30	7.45	6.12	13.57
S35	2.7	10.46	13.16
S40	3.34	8.8	12.14
S45	3.06	8.77	11.82
S50	2.94	7.55	10.49
P2	5.24	9.29	14.53
P3	5.58	12.18	17.76
W300	1.63	4.72	6.35
W400	4.25	8.01	12.26
F40	13.7	14.7	28.40
F80	3.07	6.83	9.90

Tabla 5: Porcentaje de los distintos grupos basados en oxígeno

En las siguientes imágenes, se pretende establecer una relación entre la adhesión obtenida y la modificación en la oxidación superficial de la muestra.

La Figura 25, recoge los valores para todas las muestras en las que varía la velocidad de la pistola. Se puede apreciar una cohesión en los resultados obtenidos. Puesto que el aumento en el grado de oxidación de la superficie del PC conlleva un aumento en la adhesión de la primera capa de POM. Con una pequeña excepción de las muestras con velocidad especialmente baja; donde el porcentaje de oxígeno es prácticamente idéntico y la tensión de rotura disminuye.

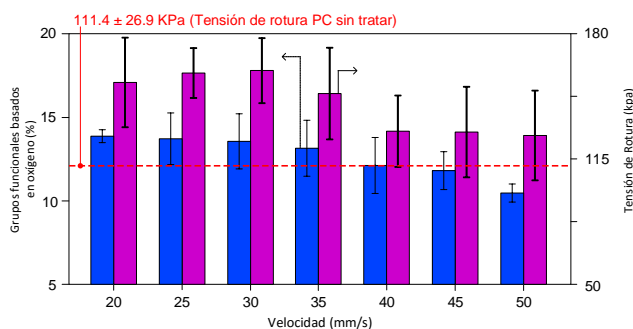


Figura 25: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación en la velocidad

La Figura 26, recoge los valores para todas las muestras en las que varía el flujo de gas. Se observa, como la variación del flujo de gas provoca importantes modificaciones en la superficie del PC y por consiguiente modificaciones en la adhesión del POM. En este caso, se produce un gran aumento del grado de oxidación cuando se le aplica un flujo de aire de 40 slm. Sin embargo, esta mejora en la característica química de la muestra no conduce a una mejor adhesión. Para tratar de explicar que fenómeno ocurre en la muestra F40, se va a proceder a analizar de modo minucioso el resto de ensayos desarrollados más adelante.

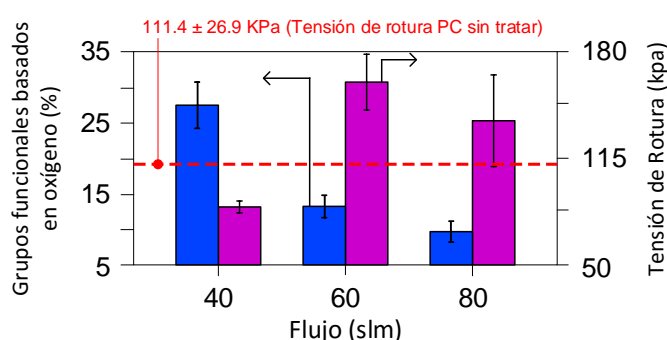


Figura 26: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación en el flujo

La Figura 27, recoge los valores para todas las muestras en las que varía la potencia del plasma. En este caso la relación es lineal, es decir, a medida en que se aumenta la potencia del plasma, se produce un aumento en los enlaces de oxígeno que aparecen en la superficie del PC y, por consiguiente, la adhesión obtenida es mayor.

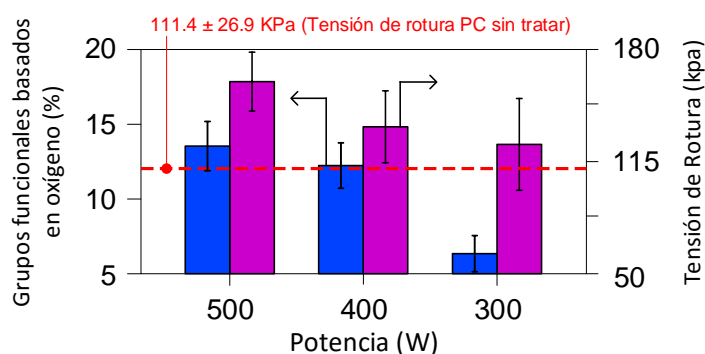


Figura 27: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación de la potencia

Por último, en la Figura 28, se recogen los valores para todas las muestras en las que varía el número de pasadas sobre la placa de PC. Se aprecia un escenario similar al del estudio del flujo de gas, ya que un aumento en la composición química de la muestra no se traduce en una mejora de la adhesión (como puede observarse en el caso de 2 y 3 pasadas).

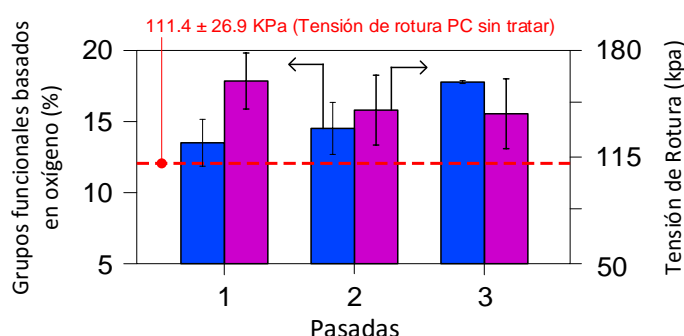


Figura 28: Distribución de tensiones de rotura y grupos funcionales basados en oxígeno para tratamientos de plasma con modificación en el número de pasadas

Se puede concluir que el análisis XPS ha sido determinante para indicar el grado de oxidación en la superficie de la muestra de PC tras la aplicación del plasma. De modo general, se observa como un aumento en los compuestos de oxígeno presentes en la superficie de la muestra conlleva una mejora en la adhesión de la capa de POM impreso. Un mayor grado del porcentaje de oxígeno en la muestra se ha conseguido con los tratamientos de plasma más incisivos (mayor potencia, menor velocidad, mayor número de pasadas o menor flujo); siendo la modificación de este último parámetro el que mayores variaciones químicas provoca en la muestra. Sin embargo, se aprecia como en determinadas muestras el tratamiento de plasma es excesivo (F40, P2 y P3) puesto que se produce un aumento en el grado de oxidación que no conlleva una mejora en la adhesión.

En los posteriores análisis se pretende dar respuesta a dicha cuestión.

5.2 Resultados Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la siguiente figura se recogen las principales imágenes SEM obtenidas en las distintas muestras de PC. Por un lado, se aprecia como tratamientos con poca potencia de plasma (como es el caso de W300), provocan una limpieza superficial respecto al PC sin tratar, lo que puede estar relacionado con la leve mejora en la adhesión. Por otro lado, mayores tratamientos de plasma (poca

velocidad de paso de la pistola, mayor número de pasadas y menor flujo) provocan la aparición de una serie de grietas, más acusadas en las muestras con poco flujo (F40). Esta modificación morfológica puede suponer un deterioro de la superficie de PC y por tanto la consiguiente reducción de la adhesión.

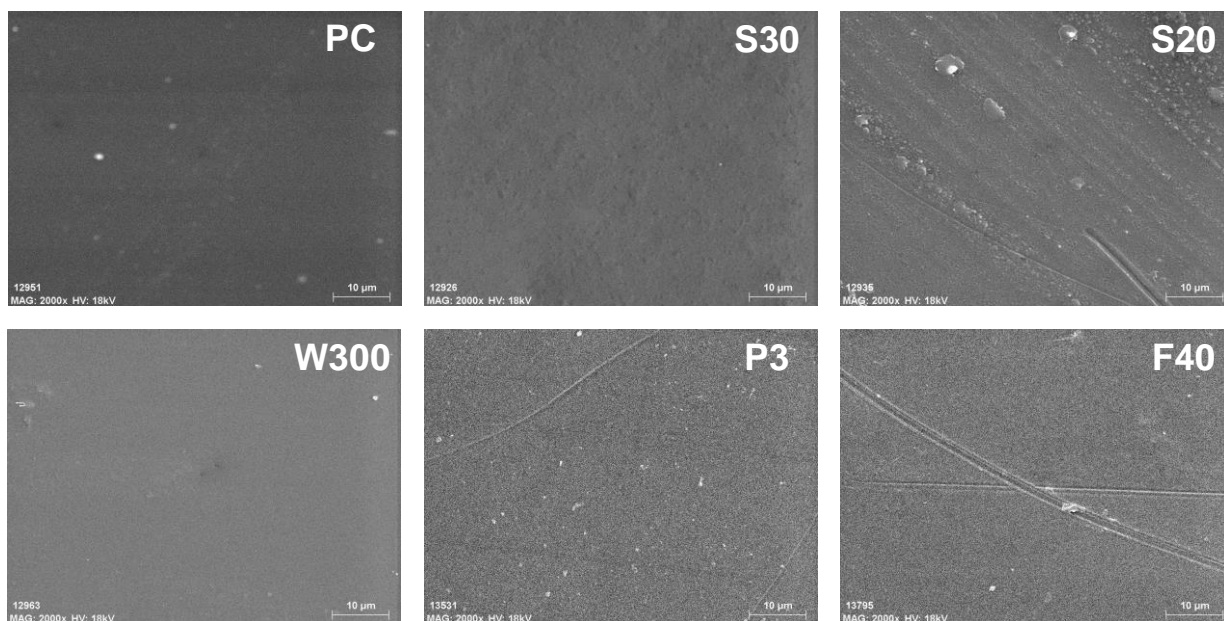


Figura 29: Imágenes SEM

5.3 Resultados microscopía de fuerza atómica (AFM)

Del mismo modo que las imágenes SEM, se exponen los resultados del ensayo AFM. A modo general se aprecia una similitud en las imágenes de ambos ensayos. Puesto que conforme el tratamiento de plasma es más potente, se produce una modificación superficial observado por la aparición de gran cantidad de grietas; las cuales aumentan a un tamaño considerable en la muestra F40 (muestra que por otro lado ha obtenido la menor adhesión).

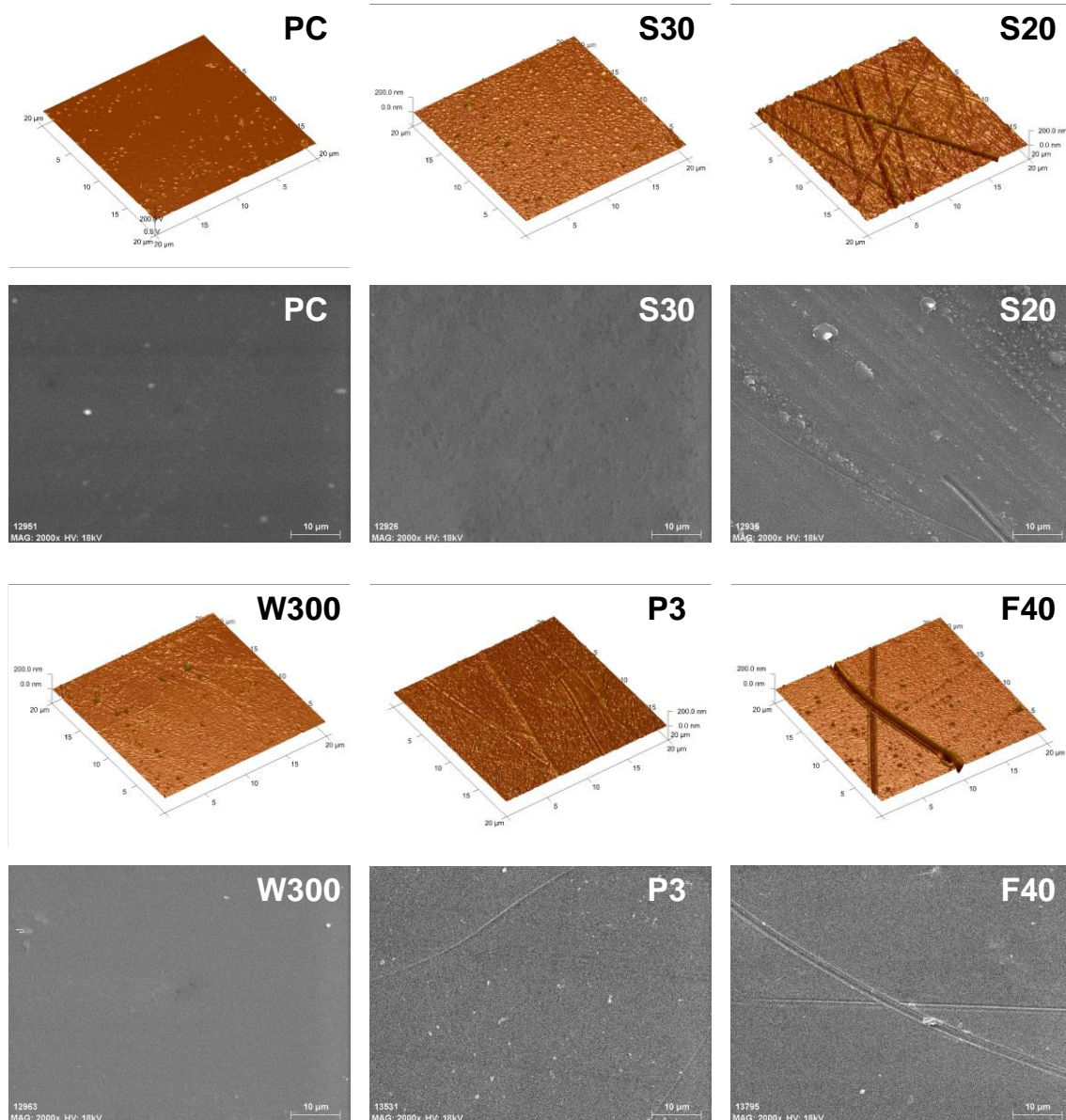


Figura 30: Comparativa imágenes AFM y SEM

Sin embargo, cabe destacar, que no se considera que la pérdida de adhesión este directamente influenciada por la característica física de la muestra. Sino que la aparición de grietas es debido a la creación de tensiones residuales en la lámina de PC como consecuencia de la temperatura aplicada al PC en los distintos tratamientos de plasma. Dicha idea, es desarrollada en profundidad en el próximo apartado.

5.4 Resultados deformación y distribución de temperatura tras el tratamiento de plasma

En la siguiente imagen se recogen las principales muestras del análisis. Se puede observar, como a medida que aumenta el tratamiento de plasma (menor velocidad, mayor potencia, menor flujo y mayor número de pasadas) la temperatura de la placa aumenta, debido a la energía plasmática utilizada, produciendo tensiones térmicas de naturaleza compresiva [23]. Las variaciones más significativas, se producen en las muestras F40 y P3; con temperaturas máximas de 91°C y 88.5°C respectivamente mientras que el resto oscila entre los 40 y 60°C. Este efecto, provoca a su vez modificaciones en el gradiente de temperaturas de la zona central de la placa. La aplicación del plasma finaliza en la zona izquierda de las placas (de ahí que exista mayor temperatura en dicha zona) mientras que la zona derecha presenta temperaturas menores debido al enfriamiento de la placa. En la muestra F40 se alcanza un gradiente de 40°C, en las muestras P3 y S20 de 30°C y en el resto de 20°C aproximadamente.

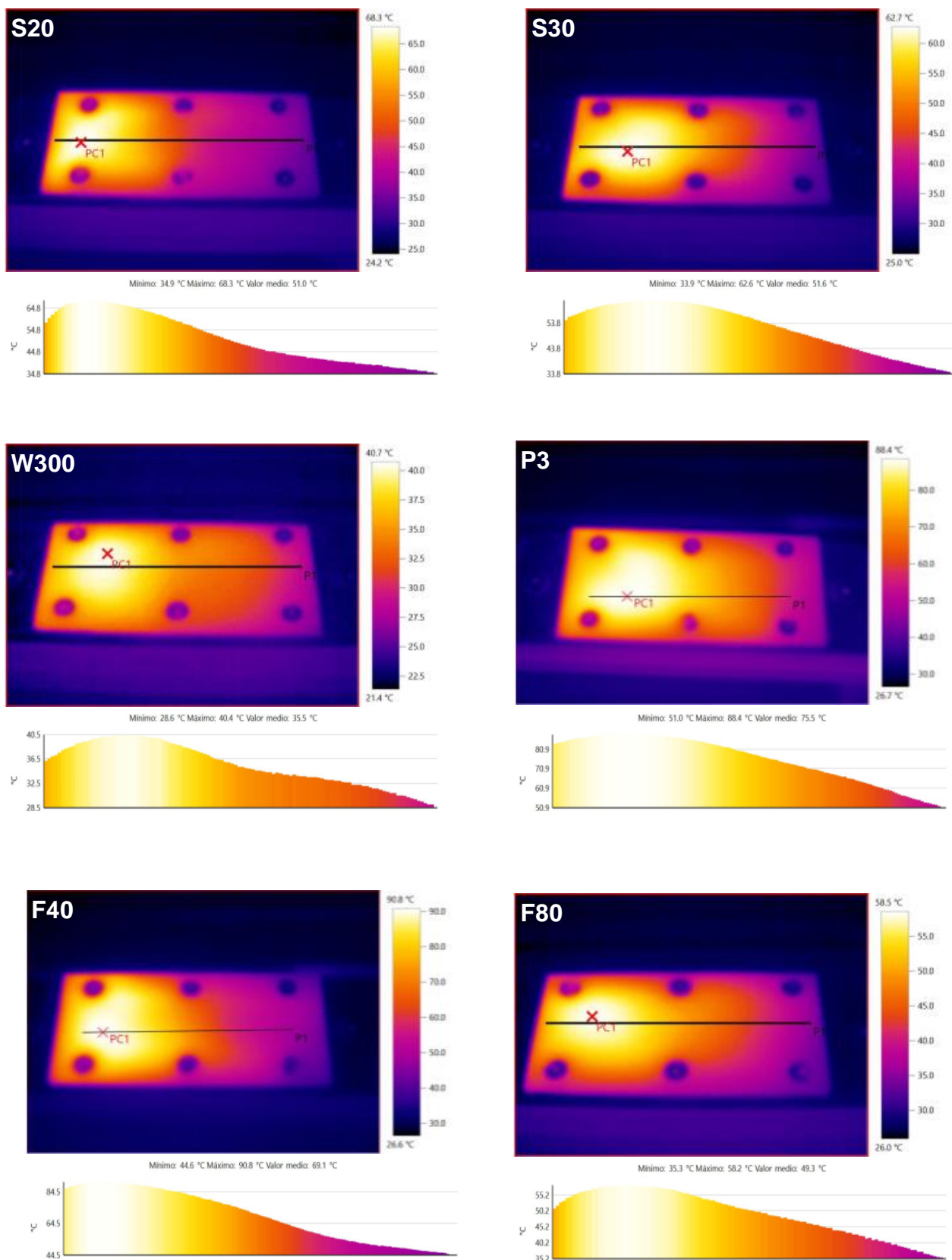


Figura 31: Distribución de temperaturas tras aplicación de plasma de aire

Cuanto mayor sea la energía aplicada, mayores serán las tensiones térmicas residuales. Por tanto, es común observar un incremento en la curvatura de la muestra con el tamaño de las tensiones residuales (cuanto mayor es la tensión residual, mayor es la curvatura de la muestra). Las tensiones internas que aparecen en las muestras no se observan hasta que finaliza el ensayo de adhesión y la placa de PC es desatornillada de la placa de acero; manifestándose dichas tensiones mediante la deformación de la placa de PC.

Para medir estas deformaciones, se ha atornillado la placa de PC a la placa de acero únicamente por los dos agujeros de los extremos, midiéndose la flecha en el extremo opuesto con un calibre.

La siguiente imagen muestra la comparación de una placa de PC sin tratar con plasma después del ensayo de adhesión y una placa de PC tratada con plasma.



Figura 32: Deformación placas PC tras ensayo de adhesión

En la siguiente tabla, se muestran los resultados de la deformación media y su desviación estándar, de todas las placas que han sido tratadas a lo largo del proyecto

MUESTRA	Deformación Media (mm)	Desviación Estándar (mm)
PC (sin tratar)	0	0
S20	3.71	0.22
S30	2.47	0.51
P2	4.01	0.37
P3	4.48	1.15
F40	6.63	2.23

Tabla 6: Deformación media y desviación estándar (mm)

Dichos resultados se grafican a continuación ordenados por las variables a modificar para una mejor comprensión de los mismos.

La Figura 33, recoge los valores para muestras en las que varía la velocidad de la pistola de plasma. Se observa, como a medida que la velocidad es menor (y, por consiguiente, mayor es el tiempo de exposición al plasma) la deformación de la placa aumenta. Como se ha visto en el estudio de temperaturas anterior, la temperatura transferida a la placa de PC para plasmas con menor velocidad es mayor, por lo tanto, el análisis muestra una relación entre temperatura de aplicación del plasma y la deformación. Este aspecto puede influir en la no mejora de la adhesión para velocidades anormalmente reducidas.

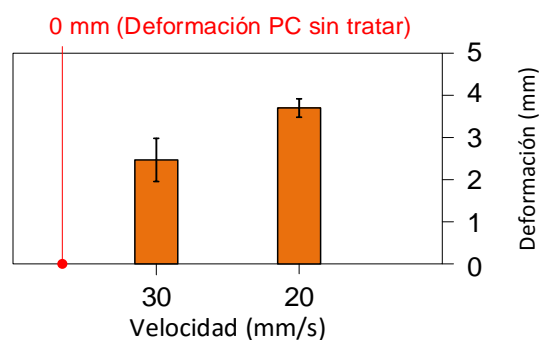


Figura 33: Distribución de deformación para tratamientos de plasma con modificación de la velocidad

La Figura 34, recoge los valores para muestras en las que varía el flujo de gas del plasma. Se observa, como la aparición de grietas en las muestras F40 (apartado 5.2 y 5.3) está relacionada con las tensiones que sufre la placa. La deformación obtenida en la muestra F40 es la mayor de todo el estudio; así como la temperatura que alcanza la placa mientras se efectúa el tratamiento de plasma. Esto explica que a pesar de ser una muestra que adquiere gran cantidad de grupos funcionales basados en oxígeno, la adhesión no es buena.

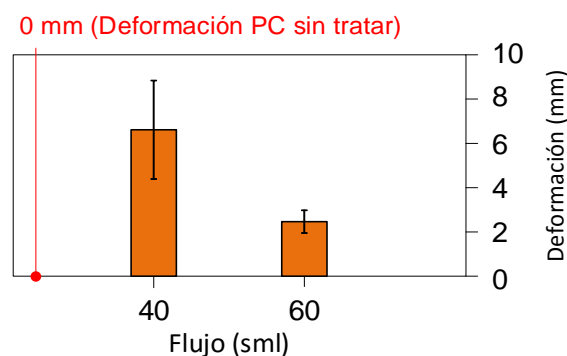


Figura 34: Distribución de deformación para tratamientos de plasma con modificación del flujo

La Figura 35, recoge los valores para muestras en las que se varía el número de pasadas del plasma. El fenómeno que ocurre es similar al descrito en el caso del flujo de gas. En el caso del número de pasadas, los efectos no llegan a ser tan notorios (deformación, temperatura y grietas que aparecen en la placa tras el tratamiento de plasma son menores que para el caso de la muestra F40). Ello conlleva que la adhesión no aumente conforme aumentan el número de pasadas de plasma, sin embargo, al tratarse de efectos menos notorios la adhesión es superior a la obtenida en las muestras F40; e incluso es superior a las muestras impresas sin tratar con plasma.

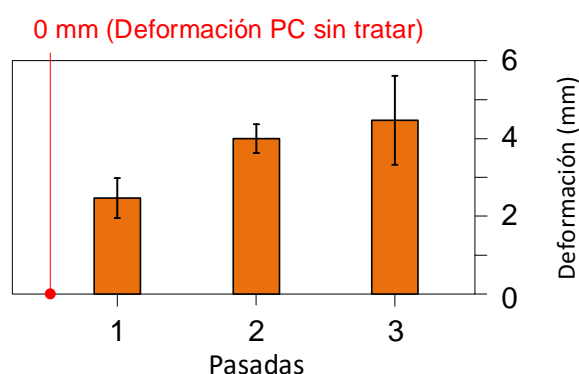


Figura 35: Distribución de deformación para tratamientos de plasma con modificación del número de pasadas

La presencia de tensiones residuales en un sustrato de PC causa la reducción de la adhesión entre un recubrimiento y su sustrato de PC. [23]. Algunas deformaciones pueden producirse en la región cercana a la superficie del sustrato debido a la flexión producida por las tensiones residuales de compresión [32].

La aplicación de un chorro de plasma a temperaturas superiores a la ambiental (en torno a 50-100°C) provoca modificaciones en la temperatura de la placa de PC. Posteriormente, a la hora de imprimir, el POM se extruye en la superficie del sustrato como un filamento con un diámetro de 0,4 mm y una temperatura de alrededor de 250°C. Esta temperatura es bastante más alta que la temperatura de transición vítrea de PC (147 °C). La temperatura es una característica crítica, estableciendo una relación con el tamaño y el tipo de tensiones residuales en las muestras de PC [33]. Después del recocido, seguido de un enfriamiento lento, el tipo de tensiones residuales podría

revertirse cerca de la superficie de la muestra. Como consecuencia, el filamento depositado a alta temperatura podría causar micro modificaciones de la geometría de la superficie que permiten la relajación de la tensión y el tamaño de las tensiones residuales y las alteraciones de tipo.

Cuanto mayor sean las tensiones residuales, antes de la deposición del filamento de POM, mayores serán las alteraciones. Esto podría producir una reducción de la adhesión entre el sustrato POM y PC. En el estudio, se ha observado como en los tratamientos más expuestos al plasma las deformaciones y las temperaturas alcanzadas por la placa de PC son superiores. Este efecto, junto con la aparición de grietas en la superficie de las muestras P3 y F40 provocan que la mejora en la composición química de la placa no sea suficiente para mejorar la adhesión.

Sin embargo, se necesitan más investigaciones sobre la influencia del filamento depositado a alta temperatura sobre las tensiones residuales del sustrato de PC y sobre sus propiedades de adhesión, y se realizarán en futuras investigaciones.

5.5 Resultados Ángulo de Contacto (WCA)

A continuación, se muestran las imágenes más significativas del estudio WCA, en las que se aprecia una diversidad considerable en la deposición de las gotas de agua destilada sobre la superficie tratada.

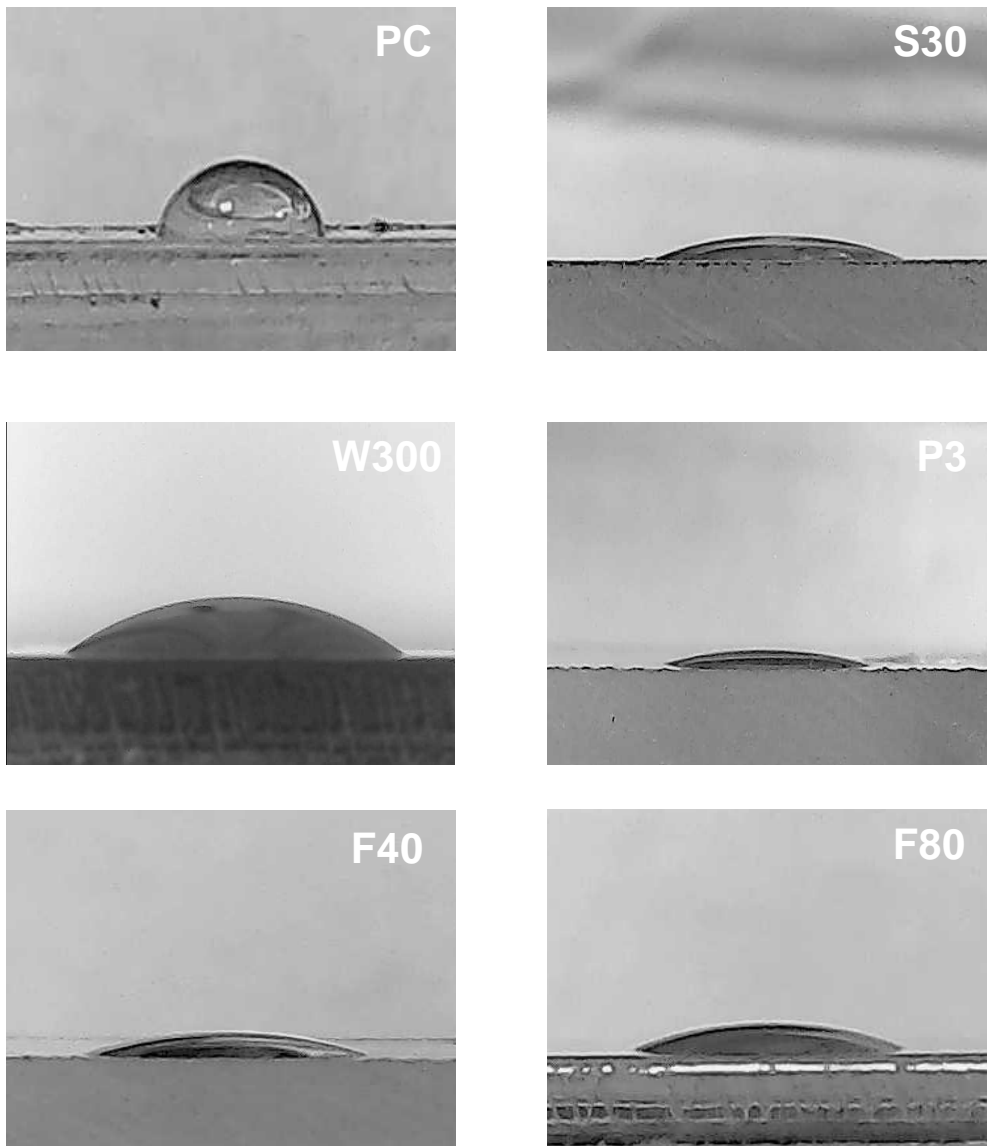


Figura 36: WCA de las muestras analizadas

A primera vista, se observa que independientemente del tratamiento de plasma, se aumenta considerablemente la humectabilidad de la superficie de PC; dotando a la misma de una composición más hidrofílica. Los resultados para cada tipo de muestra se ha obtenido finalmente como la media aritmética de todas las gotas medidas en cada muestra y la desviación estándar de dichos ángulos.

MUESTRA	WCA MEDIO (°)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (°)
PC (sin tratar)	72.60	2.89
S20	15.68	2.00
S25	18.20	4.44
S30	18.61	3.61
S35	18.71	1.28
S40	23.98	0.33
S45	23.07	1.70
S50	23.55	2.80
P2	15.21	1.37
P3	11.77	0.66
W300	29.81	1.62
W400	23.24	2.91
F40	13.97	1.70
F80	24.36	0.87

Tabla 7: WCA medio y desviación estándar de las muestras analizadas

La Figura 37, recoge los valores para todas las muestras en las que varía la velocidad de la pistola. Se puede apreciar una cohesión en los resultados obtenidos. Puesto que existe una tendencia en el aumento del ángulo de contacto conforme la velocidad de la pistola de plasma es mayor. Es decir, conforme el tratamiento de plasma se prolonga más en el tiempo (velocidades menores) la superficie de PC se vuelve más hidrófila. Como se ha visto en la teoría la adhesión es mayor en las superficies hidrófilas. En el estudio elaborado se cumple con dichas premisas ya que como se ha visto en apartados anteriores velocidades bajas obtienen una mejor adhesión y un mayor grado de oxidación química.

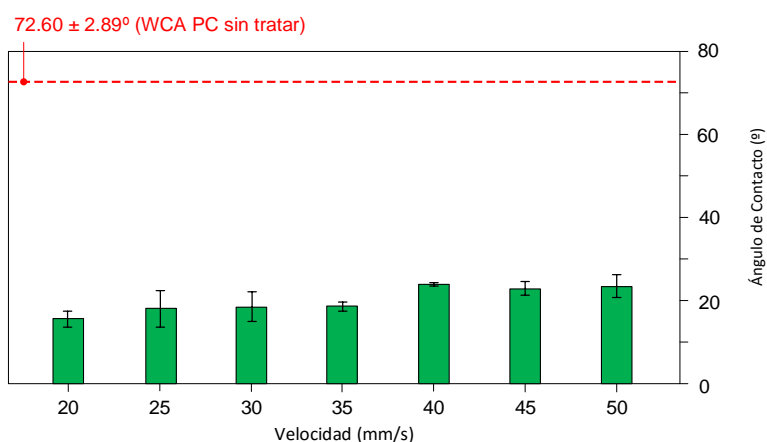


Figura 37: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación en la velocidad

La Figura 38, recoge los valores para todas las muestras en las que varía el flujo de gas. Al igual que en los estudios anteriores, una menor cantidad de flujo (gas más ionizado) dota a la muestra de mayor energía superficial, reduciendo el ángulo de contacto resultante. En el estudio del flujo, se aprecia como la humectabilidad de la muestra no es una característica crítica para establecer el grado de adhesión. Puesto que, en este caso, superficies hidrófilas no dan lugar a adhesiones adecuadas. Como se ha visto en el apartado 5.1 del presente proyecto, la componente química tampoco explicaba que fenómeno está ocurriendo en la muestra para no cumplir dicha especificación. De modo, que se ha tenido que acudir a los ensayos físicos para dar respuesta a tal cuestión. En los apartados 5.2 5.3 y 5.4 se ha observado como flujos de gas muy ionizados provocan un deterioro morfológico de la muestra dando lugar a la aparición de grietas; así como un elevado gradiente de temperaturas a la hora del tratamiento de plasma que conlleva a la aparición de tensiones superficiales. De modo que a pesar de tratarse de una muestra hidrófila y con mayor número de grupos funcionales basados en oxígeno; la adhesión no es buena por las modificaciones físicas que sufre durante el tratamiento de plasma.

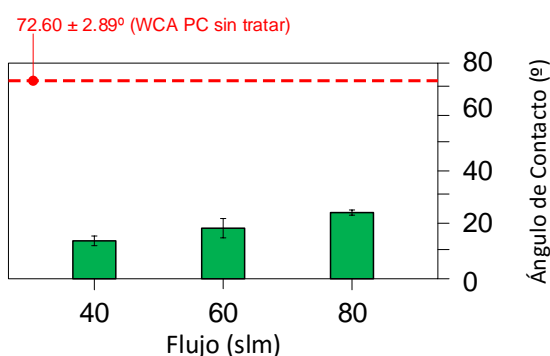


Figura 38: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación del flujo de gas

La Figura 39, recoge los valores para todas las muestras en las que varía la potencia del plasma. En este caso la relación es lineal, es decir, a medida en que se aumenta la potencia del plasma, la superficie se vuelve más hidrófila. Esta mayor humectabilidad junto con el aumento en los enlaces de oxígeno que aparecen en la superficie del PC (apartado 5.1), la adhesión obtenida es mayor.

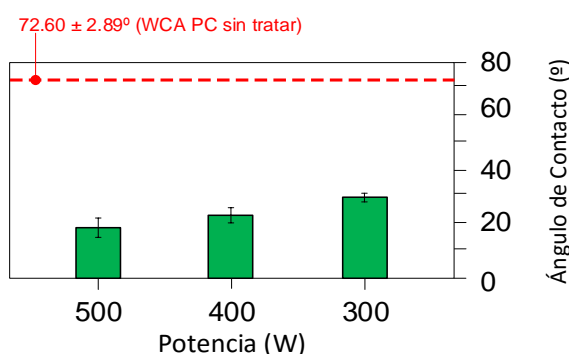


Figura 39: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación de la potencia

Por último, en la Figura 40, se recogen los valores para todas las muestras en las que varía el número de pasadas sobre la placa de PC. Se aprecia un escenario similar al del estudio del flujo de gas, ya que una superficie más hidrófila y con un mayor grado de oxidación química no da lugar a una mejora de la adhesión de la muestra (como puede observarse en el caso de 2 y 3 pasadas).

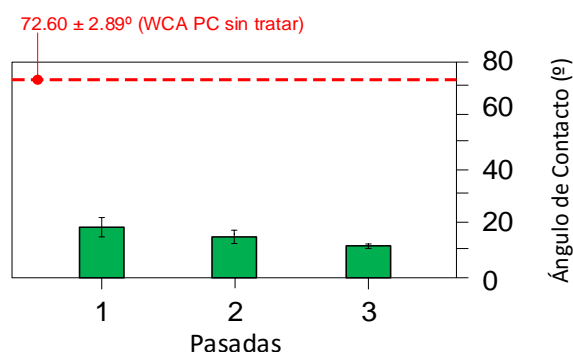


Figura 40: Distribución del WCA para tratamientos de plasma con modificación del número de pasadas

Analizar el ángulo de contacto da información sobre la humectabilidad de la superficie (parámetro que está relacionado con la adhesión). En todas las configuraciones de plasma se ha logrado reducir notablemente el ángulo de contacto. El PC originalmente posee un ángulo de contacto de 72.5° ; mientras que tras los diversos tratamientos de plasma, la placa de PC muestra ángulos de contacto en torno a $10-20^\circ$. Para todas las muestras analizadas, la humectabilidad es proporcional al grado de exposición al plasma; ya que la superficie se vuelve más hidrófila conforme disminuye la velocidad de la pistola y el flujo de gas; y conforme aumenta la potencia y el número de pasadas del plasma.

6 CONCLUSIONES

El presente proyecto tiene como objetivo definir un tratamiento previo a la impresión 3D, de plasma atmosférico frío mediante el empleo de aire comprimido con el fin de mejorar la adhesión de la primera capa de una pieza de POM sobre una cama soporte de policarbonato.

Se han obtenido las siguientes conclusiones:

El tratamiento con plasma ha demostrado ser un método eficaz para la mejora de la adhesión del POM durante su impresión 3D. Puesto que prácticamente todas las configuraciones mostradas en el proyecto presentan una tensión de rotura superior a la muestra de control (PC).

La configuración de plasma más eficaz es la muestra S30; la cual, incrementa la adhesión en un 45% respecto a las piezas sin tratar con plasma (tensiones de rotura de 161.14 kPa y 111.43 kPa, respectivamente).

La capacidad adhesiva aumenta conforme disminuye la velocidad de paso de la pistola y conforme aumenta la potencia del plasma. Por el contrario, un aumento en el número de pasadas de la pistola sobre la muestra y una disminución significativa del flujo de gas; conlleva una disminución de la adhesión.

Los análisis XPS realizados, revelan que cuanto más energético es el plasma, mayores son las modificaciones químicas de la superficie con el consiguiente aumento de los grupos funcionales basados en el oxígeno.

Las muestras con mayor contenido en oxígeno (P2, P3 y F40, respectivamente) presentan un deterioro morfológico. Los ensayos SEM y AFM muestran las grietas existentes en la superficie del PC. Estas grietas no son las causantes de la pérdida de adhesión en dichas muestras.

La disminución de la adhesión es debido a la aparición de tensiones térmicas en la lámina de PC. Existe una relación entre la energía plasmática aplicada, la temperatura alcanzada en el tratamiento, la deformación del sustrato y la disminución de la adhesión.

El ensayo WCA muestra que la humectabilidad es proporcional al grado de exposición al plasma; dando lugar a una superficie más hidrófila.

7 TRABAJOS FUTUROS

Tras el estudio realizado, se ha comenzado con la realización de pruebas de adhesión mediante el empleo de gas argón en lugar de aire como hasta el momento.

El plasma de argón es un tipo de plasma empleado para la modificación de superficies, limpieza superficial, activación de superficies y grabado iónico reactivo. El argón es un gas noble cuyo número atómico es 18. A diferencia del oxígeno (plasma de O_2) y el hidrógeno (plasma de H_2), el argón no es reactivo. A pesar de ser químicamente inerte, los iones pesados que se crean en la generación de plasma de argón son capaces de bombardear superficies y desalojar impurezas del material, gracias a lo cual se logra una limpieza meticulosa de las superficies a nivel molecular. El plasma de argón no reacciona con la superficie, pero deja una capa de sitios radicales altamente reactivos que debido a su elevada conductividad incrementan la capacidad de adhesión de las superficies.

El plasma de argón aumenta la adhesión de pegamentos y pinturas a las superficies.

Por otro lado, el argón es un gas más económico que el aire comprimido, por lo que supone una importante ventaja industrialmente hablando.

Las pruebas realizadas con Argón han sido con una potencia de plasma de 90W y un flujo de gas de 40 slm.

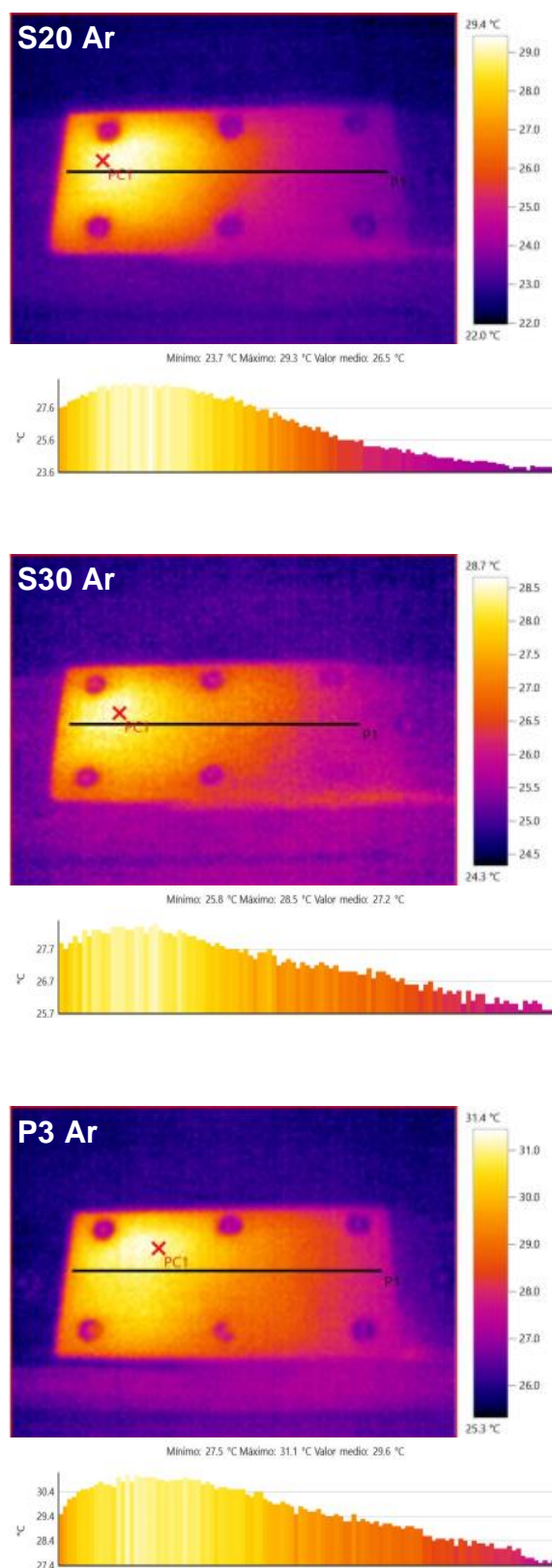


Figura 41: Distribución de temperaturas tras aplicación de plasma de argón

Las temperaturas alcanzadas con este gas son muy inferiores a las que se alcanzan con el aire comprimido. Al igual que el caso del aire, un mayor tiempo de exposición al plasma (menor velocidad de pistola y mayor número de pasadas) conlleva un ligero aumento de la temperatura. Sin embargo, se trata de temperaturas poco superiores a la ambiente (en torno a 30°C), por lo que no se produce un gradiente de temperaturas elevado en la placa de PC entre la zona donde comienza el tratamiento (lado derecho) y la zona donde finaliza (lado izquierdo). La diferencia de temperatura entre los distintos puntos de la placa de PC es inferior a 5°C. Ello conlleva que no aparezcan tensiones residuales y por lo tanto, que la placa no se deforme al ser desatornillada.

En cuanto a la adhesión de las muestras, se aprecia como debido a la baja potencia del tratamiento y escasa temperatura originada, se es capaz de incrementar la adhesión disminuyendo en exceso la velocidad. Logrando una mejora del 38% respecto al PC sin tratar con plasma.

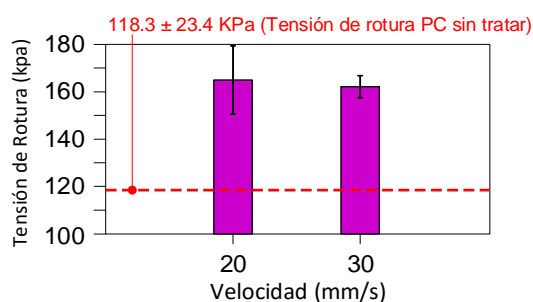


Figura 42: Distribución de tensiones de rotura para tratamientos de plasma de argón con modificación en la velocidad

El inicio en la investigación de mejora de adhesión mediante plasma de argón muestra que es posible la mejora de la misma con tratamientos a escasa velocidad; ya que no se producen importantes tensiones internas en la placa puesto que las temperaturas alcanzadas durante el plasma no son elevadas (en torno a 30°C) y por tanto no se generan grietas en su superficie. La mejora de la adhesión hace pensar que tras la aplicación de plasma de argón se incremente la cantidad de grupos basados en oxígeno en la superficie de la muestra. Este aspecto, lleva a la conclusión de que los enlaces basados en oxígeno no son consecuencia del oxígeno presente en el aire comprimido, sino que tanto un gas como otro (aire comprimido y argón) son capaces de atrapar cantidades de oxígeno presentes en la atmósfera.

8 REFERENCIAS

- [1] D.L. Jarvis, Polyacetals, Elsevier Ltd, 2017. doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00019-0.
- [2] S. Lüftl, P.M. Visakh, Polyoxymethylene: State of Art, New Challenges and Opportunities Lüftl, S., & Visakh, P. M. (2014). Polyoxymethylene: State of Art, New Challenges and Opportunities. In Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and their Nanocomposites, in: Polyoxymethylene Handb. Struct. Prop. Appl. Their Nanocomposites, 2014: pp. 1–19. doi:10.1002/9781118914458.ch1.
- [3] L. Tokarz, S. Pawlowski, M. Kedzierski, Polyoxymethylene Applications, in: Polyoxymethylene Handb. Struct. Prop. Appl. Their Nanocomposites, 2014. doi:10.1002/9781118914458.ch5.
- [4] Misumi, Molding Shrinkage Ratios of Major Plastic Materials | Technical Tutorial - MISUMI, (2018).
- [5] DuPont, DuPont™ Delrin® acetal resin Molding Guide, 2018.
- [6] Stratasys, FDM Nylon 6 Data Sheet, 2018.
- [7] MatWeb, POM shrinkage ratio, (2018).
- [8] Stratasys, 3D Printing Materials & Supplies | Stratasys, (2018). www.stratasys.com/materials (accessed January 18, 2018).
- [9] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, Springer New York, New York, NY, 2015. doi:10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [10] 3D Systems, Materials | 3D Systems, (2018).
- [11] 3DFilaPrint, Filaments, (2018).
- [12] ColorFabb, ColorFabb - MATERIALS, (2018).
- [13] Fillamentum, Collections – Fillamentum.com, (2018).
- [14] Formfutura, Products | Formfutura, (2018).
- [15] Hatchbox, Hatchbox Products, (2018).
- [16] Taulman3D, A General Overview of taulman3D Materials, (2018).
- [17] actifil3D, POM filament for 3D printer - Filaments imprimante 3D - ACTIFIL 3D, (2018).
- [18] Apium, Advanced materialsI-POM | Apium Additive Technologies GmbH, (2018). <https://apiumtec.com/en/download> (accessed January 24, 2018).
- [19] FFF-World, Technical documentation, (2018).

- [20] Gizmo Dorks, Acetal 3D Printer Filament | Gizmo Dorks, (2018).
- [21] E. Sainz-García, F. Alba-Elías, R. Múgica-Vidal, A. González-Marcos, Enhanced surface friction coefficient and hydrophobicity of TPE substrates using an APPJ system, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 554–567. doi:10.1016/J.APSUSC.2014.12.084.
- [22] E. Sainz-García, F. Alba-Elías, R. Múgica-Vidal, A. González-Marcos, Antifriction aminopropyltriethoxysilane films on thermoplastic elastomer substrates using an APPJ system, *Surf. Coatings Technol.* 310 (2017) 239–250. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.079.
- [23] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Z.H. Wang, R. Aimo, K. Pischow, Characterisation of aluminium oxide thin films deposited on polycarbonate substrates by reactive magnetron sputtering, *Mater. Sci. Eng. B.* 65 (1999) 94–105. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00186-5.
- [24] X. Zhang, J. Lang, Y. Yan, X. Zhang, Y. Zhong, L. Li, Plasma pretreatment of polycarbonate substrates for indium zinc oxide film deposition, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 376–383. doi:10.1002/sia.6142.
- [25] J. Kelar, M. Shekargoftar, T. Homola, R. Krumpolec, Activation of polycarbonate (PC) surfaces by atmospheric pressure plasma in ambient air Advanced flexible ceramic materials for dielectric barrier discharges View project UVIHOPE -Ultraviolet halide optoelectronics View project Activation of polycarbonate, (2018). doi:10.1016/j.polymertesting.2018.03.027.
- [26] A. Turnbull, A.S. Maxwell, S. Pillai, Residual stress in polymers - evaluation of measurement techniques, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 451–459. doi:10.1023/A:1004574024319.
- [27] M. Jaritz, C. Hopmann, H. Behm, D. Kirchheim, S. Wilski, D. Grochla, L. Banko, A. Ludwig, M. Böke, J. Winter, H. Bahre, R. Dahlmann, Influence of residual stress on the adhesion and surface morphology of PECVD-coated polypropylene, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017). doi:10.1088/1361-6463/aa8798.
- [28] M.N. Kavalenka, F. V??llers, J. Kumberg, C. Zeiger, V. Trouillet, S. Stein, T.T. Ava, C. Li, M. Worgull, H. H??lscher, Adaptable bioinspired special wetting surface for multifunctional oil/water separation, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10. doi:10.1038/srep39970.
- [29] K. Terpilowski, D. Rymuszka, L. Holysz, E. Chibowski, Changes in Wettability of Polycarbonate and Polypropylene Pretreated With Oxygen and Argon Plasma, *Proc. 8th Int. Conf. MMT.* (2014) 155–165. file:///F:/Mendeley Desktop/4-155-165.pdf.
- [30] V. VanDelinder, D.R. Wheeler, L.J. Small, M.T. Brumbach, E.D. Spoerke, I. Henderson, G.D. Bachand, Simple, Benign, Aqueous-Based Amination

- of Polycarbonate Surfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 5643–5649. doi:10.1021/am508797h.
- [31] R. Múgica-Vidal, F. Alba-Elías, E. Sainz-García, M. Pantoja-Ruiz, Atmospheric pressure air plasma treatment of glass substrates for improved silver/glass adhesion in solar mirrors, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 169 (2017) 287–296. doi:10.1016/j.solmat.2017.05.034.
 - [32] J.M. Lackner, W. Waldhauser, P. Hartmann, O. Miskovics, F. Schmied, C. Teichert, T. Schöberl, Self-assembling (nano-)wrinkling topography formation in low-temperature vacuum deposition on soft polymer surfaces, Thin Solid Films. 520 (2012) 2833–2840. doi:10.1016/j.tsf.2011.10.149.
 - [33] A. Ram, O. Zilber, S. Kenig, Residual stresses and toughness of polycarbonate exposed to environmental conditions, Polym. Eng. Sci. 25 (1985) 577–581. doi:10.1002/pen.760250911.
 - [34] Plasma Science and Technology [en línea]. Disponible en: <https://www.thierry-corp.com/plasma-applications>. [Consulta: 15 de Mayo de 2018].
 - [35] Área de Ciencias Naturales [en línea]. Disponible en: <http://www.areaciencias.com/fisica/plasma.html>. [Consulta: 23 de Abril de 2018].
 - [36] LINAN. Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología. *Microscópio de Fuerza Atómica* [en línea]. Disponible en: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomica.html. [Consulta: 18 de Abril de 2018].
 - [37] ICTS. Centro Nacional de Microscopía Electrónica. *Microscópio de Fuerzas Atómicas AFM* [en línea]. Disponible en: http://www.cnme.es/index.php?option=com_content&view=article&id=14&Itemid=152. [Consulta: 18 de Abril de 2018].
 - [38] Advantages and disadvantages of atomic force microscopy [en línea]. Disponible en: <http://machinemakers.typepad.com/machine-makers/2011/05/advantages-and-disadvantages-of-atomic-force-microscopy.html>. [Consulta: 18 de Abril de 2018].
 - [39] Technische Univertat München. *Atomic Force Microscopy* [en línea]. Disponible en: http://www.sces.ph.tum.de/uploads/media/Atomic_Force_Psyla.pdf. [Consulta: 4 de Mayo de 2018].
 - [40] Krüss. *Wilhelmy Plate Method*. [en línea]. Disponible en: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method/>. [Consulta: 10 Mayo de 2018].
 - [41] Microscope Master. *Scanning Electron Microscope*. [en línea]. Disponible en: <https://www.microscopemaster.com/scanning-electron->

[microscope.html](#). [Consulta: 10 Mayo de 2018].

- [42] Susan Swapp, University of Wyoming. *Scanning Electron Microscopy SEM* [en línea]. Disponible en: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. [Consulta: 10 Mayo de 2018].
- [43] Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Universidad de Zaragoza. *Espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X (XPS-AES) modelo Kratos AXIS UltraDLD* Susan [en línea]. Disponible en: <http://lma.unizar.es/es/servicios-tarifas/area-de-dual-beam-sem-xps-y-xrd/xps-aes-kratos-axis-ultradld-x-ray-photoelectron-spectrometer/> [Consulta: 12 Mayo de 2018].
- [45] Yuehua Yuan and T. Randall Lee. Contact Angle and Wetting Properties (Chapter 1). [Consulta: 25 Mayo 2018]
- [46] Sainz García, Elisa. Estudio de procesos de plasma-polimerización de recubrimientos antifricción sobre materiales plásticos. Universidad de La Rioja, Junio 2012. [Consulta: 3 Junio 2018]
- [47] Múgica Vidal, Rodolfo. Aplicación de recubrimientos funcionales sobre vidrio empleando plasma atmosférico frío. Universidad de La Rioja, Abril 2017. [Consulta: 3 Junio 2018]